

2621

**DE INVLOED VAN SUBSTITUENTEN
OP DE FOTOCHEMIE VAN 2 - VINYLSTILBENEN**

P. M. OP DEN BROUW

DE INVLOED VAN SUBSTITUENTEN
OP DE FOTOCHEMIE VAN 2-VINYLSILBENEN

promotor: Prof. Dr. W.H. Laarhoven

DE INVLOED VAN SUBSTITUENTEN
OP DE FOTOCHEMIE VAN 2-VINYLSILBENEN

PROEFSCHRIFT

ter verkrijging van de graad van doctor in de wiskunde en
natuurwetenschappen aan de Katholieke Universiteit
te Nijmegen op gezag van de rector magnificus
Prof. Dr. P.G.A.B. Wijdeveld, volgens besluit van het
college van decanen in het openbaar te verdedigen op
donderdag 17 september 1981 des namiddags te 4 uur

door

PAUL MARIUS OP DEN BROUW
geboren te Zutphen

Krips Repro - Meppel
1981

voor mijn ouders
Ineke, Tobias en Lidewij

Bij het verschijnen van dit proefschrift wil ik iedereen, die op een of andere wijze aan het tot stand komen ervan heeft bijgedragen bedanken. In het bijzonder mogen genoemd worden Pieter de Zeeuw, die in het kader van zijn hoofdvakstage een bijdrage aan dit onderzoek leverde en de heer Th. Cuppen, die een aantal uitgangsstoffen synthetiseerde. Verder Herman Brinkhof en Louis Weys voor het opnemen van vele NMR- en Massa-spectra en de heer J. Diersmann voor de elementair analyses en enkele HPLC-scheidingen. Pieter van der Meer dank ik voor "electronische" bewaking en ontwikkeling van de gebruikte apparatuur. Hans Somers dank ik voor de hulp bij de vele computer-berekeningen. Ruud Zwijnen en Wim van Luyn wil ik dank zeggen voor de technische assistentie. Bovendien dank ik Wim van Luyn voor het vervaardigen van vele tekeningen. Tenslotte dank ik Henny Wigman-Roeffen voor de deskundige en efficiënte wijze waarop het manuscript persklaar werd gemaakt.

INHOUD

Hoofdstuk I

INLEIDING.....	11
I.1 Fotoproducten van 2-vinylstilbenen en 1,2-divinylbenzenen.....	11
I.2 De reactieve conformatie van 2-vinylstilbenen.....	18
I.3 De reactieve configuratie van 2-vinylstilbenen.....	22
I.4 Het mechanisme van de fotoreacties van 2-vinylstilbenen.....	22
I.5 Multipliciteit der fotoreacties.....	26
I.6 Doel en indeling van dit proefschrift.....	27
I.7 Referenties.....	28

Hoofdstuk II

FOTOCHEMIE VAN CHLOOR-2-VINYLSILBENEN.....	31
II.1 Inleiding.....	31
II.2 Synthese.....	32
II.3 Spectroscopische eigenschappen en grondtoestand conformaties.....	34
II.4 Bestralingsexperimenten.....	39
II.5 Discussie.....	44
II.6 Conclusies.....	47
II.7 Experimenteel gedeelte.....	48
II.7.1 Algemene gegevens.....	48
II.7.2 Syntheses.....	48
II.7.3 Bestralingen.....	55
II.8 Referenties.....	58

Hoofdstuk III

FOTOCHEMIE VAN GESUBSTITUEERDE 1,2-DISTYRYLBENZENEN.....	60
III.1 Inleiding.....	60
III.2 Synthese.....	61
III.3 Bestralingsproducten.....	62
III.3.1 Algemeen.....	62
III.3.2 Bestralingsproducten van α -trifluormethyl-2-vinylstilbeen (3) en α -trifluormethyl-2-(4-methylstyryl)stilbeen (4).....	63
III.3.3 Bestralingsproducten van α -chloor-2-(4-methylstyryl)stilbeen (6) en α -chloor-2-styryl-4'-methylstilbeen (9).....	68

III.3.4	Bestralingsproducten van α -fenyl-1,2-distyrylbenzeen (<u>10</u>)...	69
III.3.5	Bestralingsproducten van β -cyaan-2-vinylstilbeen (<u>12</u>) en β -cyaan-1,2-distyrylbenzeen (<u>13</u>).....	70
III.4	Discussie.....	71
III.5	Conclusie.....	79
III.6	Experimenteel gedeelte.....	79
III.6.1	Syntheses.....	79
III.6.2	Bestralingen.....	84
III.6.3	Gelijktijdige bestralingen.....	88
III.7	Referenties.....	88

Hoofdstuk IV

FOTOCHEMIE VAN 2-VINYLTOLANEN EN 2-ETHYNYLSTILBEEN.....		90
IV.1	Inleiding.....	90
IV.2	Synthese.....	90
IV.3	Fysische eigenschappen.....	92
IV.3.1	NMR-spectra.....	92
IV.3.2	UV-spectra.....	92
IV.4	Resultaten van de bestralingen.....	92
IV.5	Conclusie.....	101
IV.6	Experimenteel gedeelte.....	102
IV.6.1	Syntheses.....	102
IV.6.2	Bestralingen.....	105
IV.7	Referenties.....	106

Hoofdstuk V

FOTOCHEMIE VAN 2-VINYLSILBENEN MET ELECTRONENZUIGENDE EN -STUWENDE SUB- STITUENTEN.....		108
V.1	Inleiding.....	108
V.2	Synthese.....	108
V.3	Spectroscopische gegevens en de configuratie der 2-vinylstilbenen...	111
V.3.1	¹ H-NMR-spectra.....	111
V.3.2	UV-spectra.....	115

V.4	Resultaten van de bestralingen van α -gesubstitueerde 2-vinylstilbenen.....	115
V.4.1	<i>trans</i> - α -cyaan-2-vinylstilbeen (<u>1</u>).....	115
V.4.2	α -trifluormethyl-2-vinylstilbeen (<u>31</u>).....	116
V.4.3	<i>cis</i> - α -carbomethoxy-2-vinylstilbeen (<u>3</u>).....	119
V.4.4	α -methyl-2-vinylstilbeen (<u>5</u>).....	120
V.4.5	α -methoxy-2-vinylstilbeen (<u>13</u>).....	120
V.5	Resultaten van de bestralingen van β -gesubstitueerde 2-vinylstilbenen.....	121
V.5.1	<i>trans</i> - β -cyaan-2-vinylstilbeen (<u>6</u>).....	121
V.5.2	β -trifluormethyl-2-vinylstilbeen (<u>16</u>).....	122
V.5.3	2-vinylstilbeen- β -carbonzuur (<u>7</u>).....	123
V.5.4	<i>trans</i> - β -methyl-2-vinylstilbeen (<u>11</u>).....	124
V.5.5	β -methoxy-2-vinylstilbeen (<u>15</u>).....	125
V.6	Resultaten van de bestraling van op de fenyling gesubstitueerde 2-vinylstilbenen.....	126
V.6.1	<i>trans</i> -4'-fluor-2-vinylstilbeen (<u>18</u>).....	126
V.6.2	4'-cyaan-2-vinylstilbeen (<u>17</u>) en 4'-methoxy-2-vinylstilbeen (<u>19</u>).....	126
V.6.3	4'-cyaan-2-vinylstilbeen (<u>24</u>).....	126
V.6.4	4'-methoxy-2-vinylstilbeen (<u>28</u>).....	127
V.7	Discussie.....	128
V.7.1	De fotoproducten van de α -gesubstitueerde 2-vinylstilbenen..	128
V.7.2	De fotoproducten van de β -gesubstitueerde 2-vinylstilbenen..	131
V.7.3	De fotoproducten van de <i>para</i> -gesubstitueerde 2-vinylstilbenen.....	134
V.8	Conclusie.....	135
V.9	Experimenteel gedeelte.....	136
V.9.1	Synthese van de uitgangsstoffen.....	136
V.9.2	Bestralingen.....	145
V.10	Referenties.....	153

Hoofdstuk VI

BEREKENING VAN REACTIVITEITSPARAMETERS VAN GESUBSTITUEERDE 2-VINYLSTILBENEN.....	155
VI.1 Inleiding.....	155
VI.2 Resultaten.....	156

VI.3 Discussie.....	159
VI.4 Referenties.....	162

Hoofdstuk VII

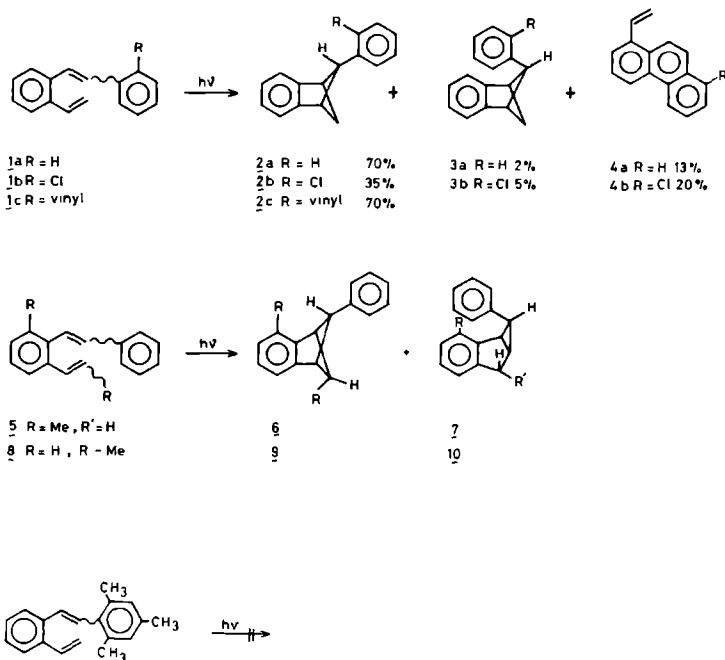
OVERZICHT.....	163
VII.1 De sterische en electronische invloed van de substituent.....	163
VII.2 De aard van de substituent.....	164
VII.3 Configuratie en conformatie.....	165
VII.4 Referenties.....	167
SUMMARY.....	169
CURRICULUM VITAE.....	174

INLEIDING

I.1 FOTOPRODUCTEN VAN 2-VINYLSSTILBENEN EN 1,2-DIVINYLBENZENEN

In 1976 wordt door Sindler vanuit het Nijmeegs laboratorium¹ voor het eerst melding gemaakt van het fotochemisch gedrag van 2-vinylstilbeen derivaten. De structuur der fotoproducten lijkt afhankelijk te zijn van de positie der substituenten. Zo ondergaat 2-vinylstilbeen (1a) bij bestraling met licht met een golflengte van 300 nm onder anaerobe omstandigheden, behalve *cis-trans* isomerisatie een omzetting tot *exo*-5-fenylbenzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 (2a) als hoofdproduct en *endo*-5-fenylbenzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 (3a) als bijproduct² ten gevolge van een [2+2]cycloadditie (zie schema I.1). Het eveneens geïsoleerde 1-vinylfenanthreen (4a) is

Schema I.1

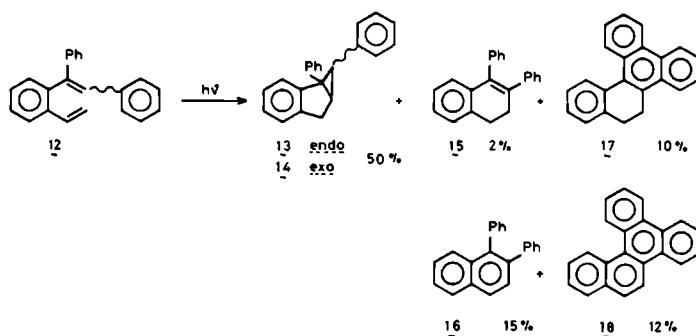


het gevolg van een oxydatiereactie met residuele zuurstof van het eveneens gevormde 4a,4b-dihydrofenanthreen derivaat. Ook de mono-gesubstitueerde stilbenen 1b en 1c ondergaan, zij het na langere bestralingsduur, omzetting tot de overeenkomstige benzo-bicyclo[2.1.1]hexenen.

2-Propenylstilbeen (5) en 6-methyl-2-vinylstilbeen (8) blijken niet alleen in de benzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 derivaten 6 en 9 omgezet te worden, maar ook in de benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaten 7 en 10 ten gevolge van een [4+2]cycloadditie. Verbinding 11 blijkt slechts *cis* \neq *trans* isomerisatie te vertonen.

Bij bestraling van een op de α -positie gesubstitueerde verbinding, zoals 12, blijken naast de reeds bekende fotoproducten met de benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 structuur 13 en 14, ook fotoproducten te zijn ontstaan door een derde type fotoreactie, nl. een electrocycliseringsreactie. Uit de primaire cycliseringsproducten kunnen dan door een sigmatrope waterstofverhuizing 15 en 17 en door oxydatie 16 en 18 worden gevormd³.

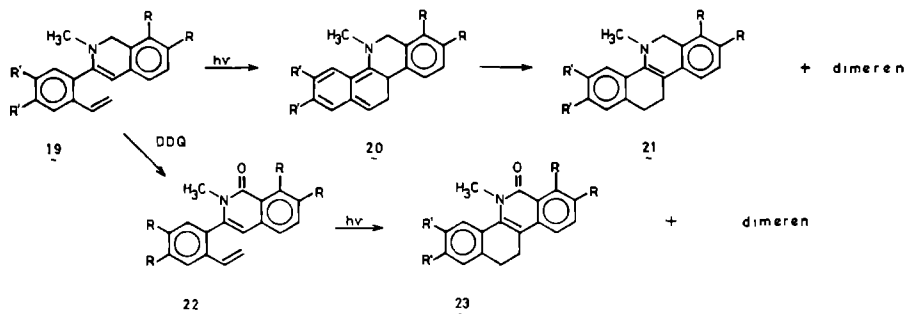
Schema I.2



De structuur van het dihydronaftaleen, zoals in 15, wordt ook gevonden in de fotoproducten 21 en 23 van de in de *trans*-configuratie gefixeerde α -gesubstitueerde 2-vinylstilbenen 19 en 22^{4,5} (zie schema I.3).

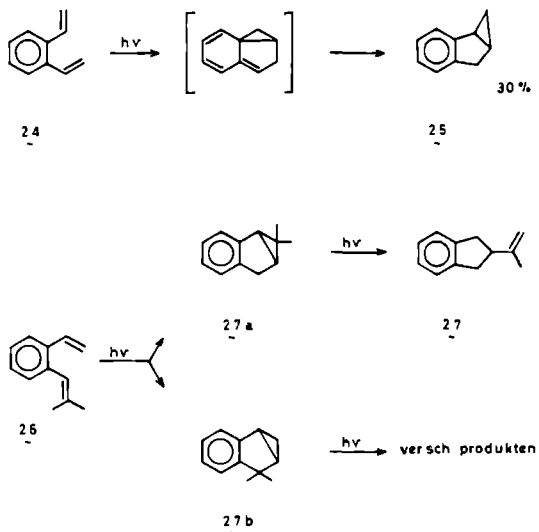
Bij vergelijking blijkt, dat het fotochemisch gedrag van een aantal 2-vinylstilbeen derivaten afwijkt van dat van de stamverbinding: het 1,2-divinylbenzeen (24). 1,2-Divinylbenzeen (24)

Schema I.3

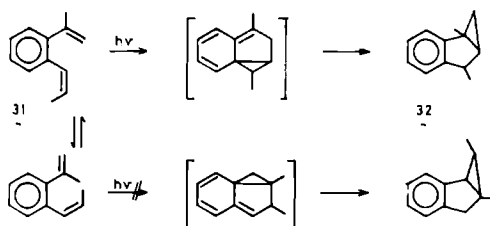
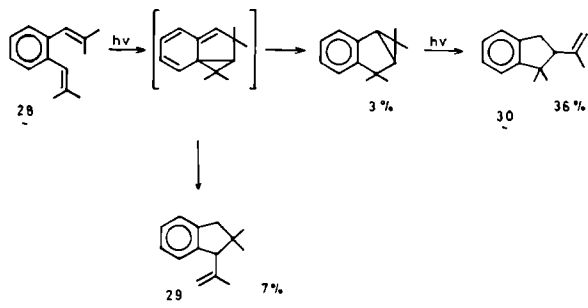


reageert nl. evenals een aantal methyl-gesubstitueerde derivaten **26**, **28** en **31** uitsluitend tot de benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaten **25**, **27a**, **27b** en **32** of volgproducten daarvan, zoals **27**, **29** en **30**⁶⁻⁹ (zie schema I.4).

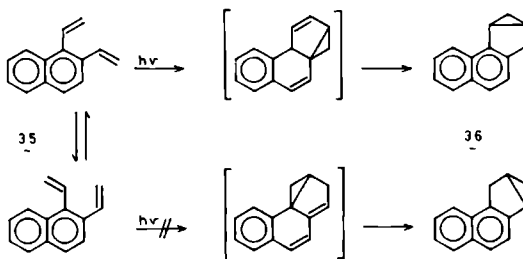
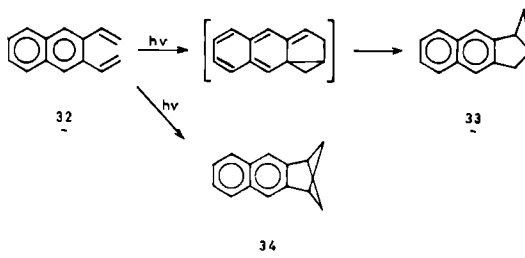
Schema I.4



Schema I.4 (vervolg)



Schema I.5

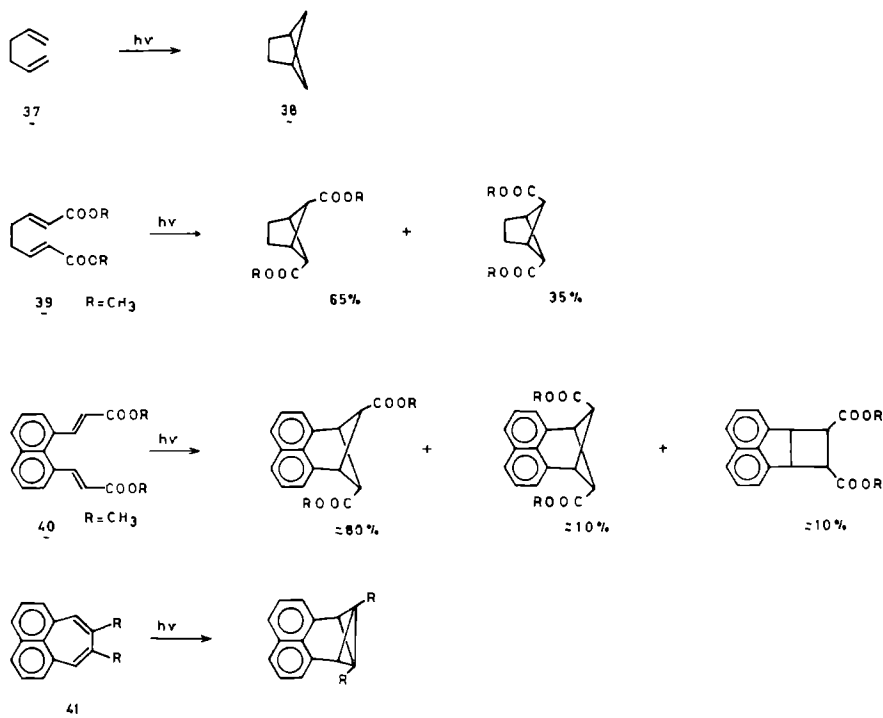


In tegenstelling tot hetgeen bij de fotochemische onderzoeken van 2-vinylstilbenen is gevonden, is de richting van de fotocyclisering bij 1,2-divinylbenzeen niet afhankelijk van de sterische invloed van de ingevoerde methyl-substituent.

Nadere onderzoeken met name aan divinylnaftaleen derivaten geven aanwijzingen dat er een verband bestaat tussen het dubbele band karakter van de C-C band, waaraan beide vinylgroepen zijn gehecht, en de aard van de fotocyclisering (zie schema I.5)^{10,11}.

2,3-Divinylnaftaleen (32) bezit in vergelijking met 1,2-divinylbenzenen een duidelijk gereduceerde bondorder voor de C₂-C₃ band van het naftaleen, welke verantwoordelijk wordt geacht voor het ontstaan van het naftobicyclo[2.1.1]hexeen-2 (34)¹², naast naftobicyclo[3.1.0]hexeen-2 (33). De C₁-C₂ naftaleenband bezit een groter dubbele band karakter, zodat hier slechts het naftobicyclo[3.1.0]hexeen-2 (36) wordt gevormd. Tevens wordt hier

Schema I.6

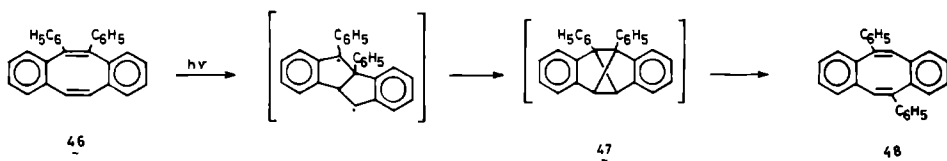
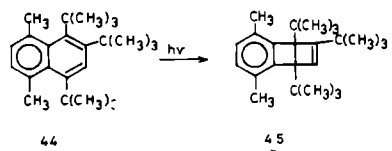
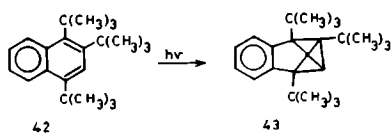


voor 1,2-divinylnaftaleen (35) het reageren vanuit een voorkeursconformatie zichtbaar.

De afname van het dubbele band karakter leidt tot een verminderde conjugatie der vinylgroepen, waardoor de kop-staart [2+2] sluiting waarschijnlijker wordt. In de literatuur zijn hiervoor een groot aantal experimentele resultaten te vinden¹³⁻¹⁶ (zie schema I.6).

Bij bestraling kunnen 1,2-divinylbenzenen ook een [2+2] kop-staart sluiting ondergaan, indien aan de vinylgroepen een conformationele beperking is opgelegd. Door de aanwezigheid van een verbinding tussen de eindstandige koolstofatomen der vinylgroepen, staan beide vinylgroepen kruiselings ten opzichte van elkaar en zijn zodoende optimaal georiënteerd voor de kop-staart sluiting^{17,18} (zie schema I.7). In 44 echter is de oriëntatie

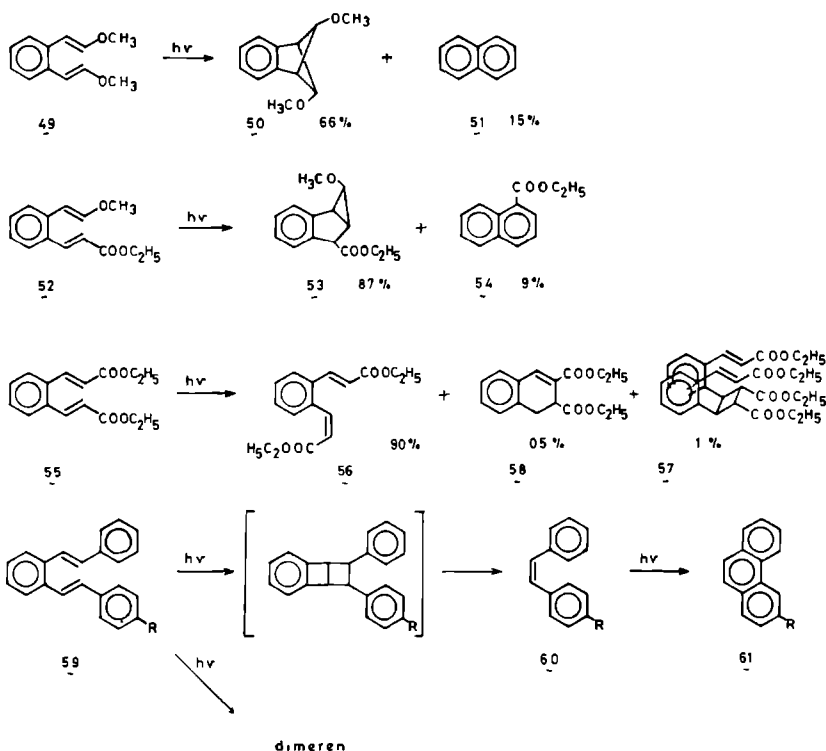
Schema I.7



der vinylgroepen parallel en is het fotoproduct (45) het resultaat van een [2+2] kop-kop sluiting.

Tot grote verschillen in de structuur van de fotoproducten van 1,2-divinylbenzenen leidt de invoering van elektronen-zuigende of stuwende substituenten. Maher¹⁹ vindt na bestraling van di-8-methoxy-1,2-divinylbenzeen (49) als hoofdproduct het 5,6-dimethoxybenzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 (50) naast naftaleen (51). Het elektronen pull-push systeem 52 geeft voornamelijk het benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaat (53) en naftaleen derivaat (54). Het 1,2-fenyleendiacyrlaat (55)^{19,20} ondergaat voornamelijk isomerisatie vanuit de *trans-trans* isomeer naar de *cis-trans* isomeer (56), slechts kleine hoeveelheden dimeer (57) en cycliseringsproduct (58) worden daarnaast geïsoleerd (zie schema I.8).

Schema I.8



Een opmerkelijk afwijkend gedrag vertoont 1,2-distyrylbenzeen (59), dat voornamelijk wordt omgezet in dimeren. Daarnaast ontstaat echter in kleine hoeveelheden *cis*- en *trans*-stilbeen (60) en fenanthreen (61), vermoedelijk via een intermediair ontstaan door een [2+2] kop-kop sluiting^{21,22}. Daarmee vertoont de foto-

chemie van 1,2-divinylbenzenen een even grote verscheidenheid aan structuren der fotoproducten als 2-vinylstilbeen

1.2 DE REACTIE/IE CONFORMATIE VAN 2-VINYLSILBENE

Door rotatie over de enkelvoudige bindingen in 2-vinylstilbeen kunnen rotameren ontstaan, die een specifieke orientatie van de stilbeen ethyleen band t o v. de vinylgroep vertonen. De aldus verkregen conformaties kunnen als precursor optreden voor de verschillende structuren aanwezig in de fotoproducten van 2-vinylstilbeen.

Benzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 vorming

De fotoproducten van 1,8-divinylnaftaleen derivaten 40¹⁵, dimethyl-octa-2,6-dieen-1,8-dioaat (39)¹⁴ en 1,5-hexadieen (37)²³ etc. ontstaan door een kop-staart [2+2]-cycloadditie. Veelal wordt aangenomen^{15,23}, dat de conformatie met gekruiste vinylgroepen, in de grondtoestand, stabielere zal zijn dan die met parallelle vinylgroepen. Daarom zullen tijdens de korte levensduur van de aangeslagen toestand de vinylgroepen op de aangegeven manier via een radicaal mechanisme sluiten (zie schema I.6).

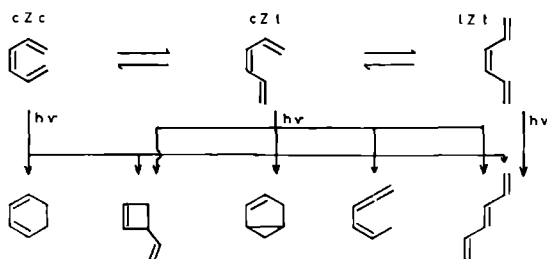
Naar analogie wordt voor het niet-symmetrische 2-vinylstilbeen eveneens aangenomen, dat de gekruiste conformatie (zie schema I.11) de voorkeursconformatie voor benzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 vorming is. Hoewel een fotoreactie vanuit een andere conformatie (zoals b of c in schema I.11) niet kan worden uitgesloten.

Benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 vorming

Uit het vele onderzoek dat verricht is aan de fotochemie van gesubstitueerde hexatrienen is duidelijk geworden, dat de cZt conformatie van dit molecuul de voorkeursconformatie voor bicyclo-[3.1.0]hexeen-2 vorming moet zijn in een "concerted" mechanisme. In schema I.9, opgesteld door Havinga en medewerkers op grond van het fotochemisch gedrag van methyl-gesubstitueerde hexatrienen²⁴, is dit weergegeven

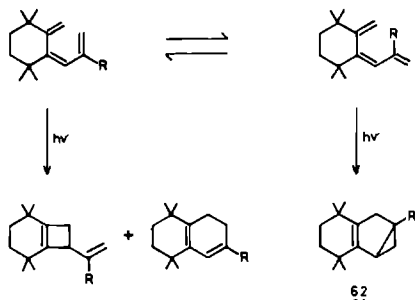
Courtot heeft deze afhankelijkheid van de conformatie kunnen demonstreren aan polygemethyleerde en difenyl-gesubstitueerde²⁵ hexatrienen.

Schema I.9



Ook Dauben²⁶ gebruikt deze argumenten om de afname van het bicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaat, het zogenaamde "intramoleculaire foto Diels-Alder product" 62 te verklaren bij toename van de grootte van de substituent R (zie schema I.10). De substituent bevordert de cZc conformatie boven de cZt conformatie met als gevolg een veranderde samenstelling van het mengsel van foto-producten.

Schema I.10



Sindler heeft voor de 2-vinylstilbenen, die tot benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaten reageren, aannemelijk gemaakt, dat de reactie waarschijnlijk, via een concerted mechanisme, eveneens plaatsvindt vanuit een dergelijke cZt conformatie (conformatie b in schema I.11) (zie onder mechanisme I.4).

Uit schema I.10 blijkt tevens de afhankelijkheid van de electrocycliseringsreactie van de grondtoestand conformatie. De cZc conformatie wordt voor deze reactie verantwoordelijk geacht. Een dergelijke conformatie moet ook een rol spelen bij de fotoreactie van α -fenyl-2-vinylstilbeen (12) en kan worden voorgesteld zoals conformatie *trans-a* in schema I.11.

Bij excitatie van een dergelijk evenwicht van conformaties wordt verondersteld, dat elke rotameer in een bijbehorend aangeslagen deeltje overgaat. De aldus verschillende geëxciteerde rotameren zullen niet alleen vanwege de korte levensduur van de singlet toestand ($\sim 10^{-9}$ sec), maar ook vanwege het toegenomen dubbele band karakter van de oorspronkelijke enkelvoudige banden niet in elkaar overgaan. De onderling verschillende geëxciteerde rotameren zijn dan ook verantwoordelijk voor de diversiteit aan fotoproducten. Dit principe is wel aangeduid als het NEER principe²⁶ (Non Equilibrating Excited Rotamers).

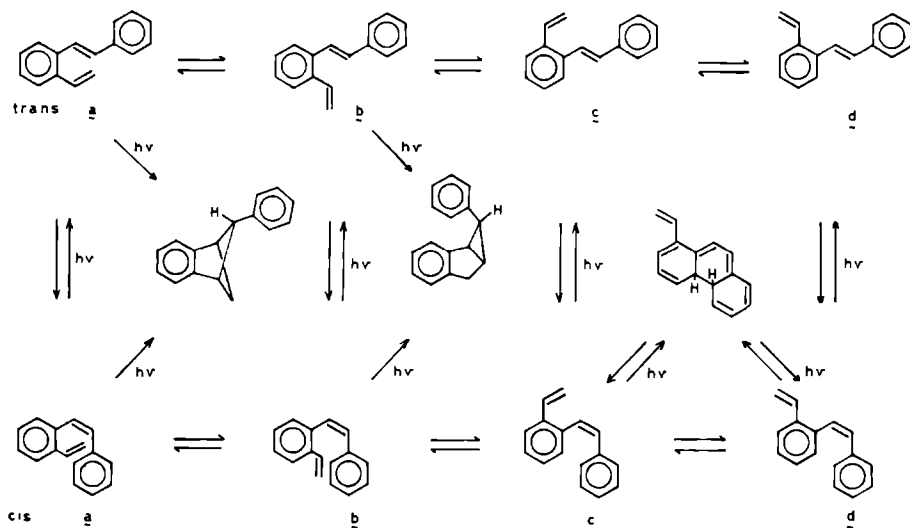
Indien wordt verondersteld, dat in de aangeslagen toestand de verschillende geëxciteerde rotameren wel in elkaar kunnen overgaan, zal in de aangeslagen toestand eveneens een conformatie evenwicht aanwezig zijn. Dit evenwicht zal min of meer lijken op dat in de grondtoestand en de richting van de fotoproduct vorming bepalen.

Van enkele verbindingen is aangetoond dat de rotameren onderling afwijkende absorptie eigenschappen hebben. Zo blijken de conformaties van de hexatriënen²⁷ en de *s-cis* en *s-trans* conformatie van 2-vinylanthraceen²⁸ en de verschillende conformaties van 1,2-diarylethylenen²⁹ onderling afwijkende absorptiespectra en fluorescentiespectra bij verschillende excitatie golflengte te vertonen. Ook berekeningen van Allinger en Tai³⁰ aan *E*- en *Z*-hexatriënen duiden op een onderling verschillend absorptiegedrag.

Hoewel bij 2-vinylstilbenen een golflengte afhankelijkheid van de productsamenstelling niet is aangetoond als gevolg van de brede absorptiebanden door de aanwezigheid van aromaat groepen en het optreden van secundaire fotoreacties door gevoeligheid van de primair gevormde fotoproducten voor het gebruikte excitatielicht, heeft Sindler² ook voor 2-vinylstilbenen aangenomen dat een der-

gelijk conformatie-evenwicht in de grondtoestand de fotoproduct structuren bepaalt. Deze aanname berust op het samengaan van de verandering van de positie van de substituent, die gepaard kan gaan met conformationele veranderingen, met de verandering van de structuur van het fotoproduct. Samenvattend kan 2-vinylstilbeen beschreven worden door een aantal conformaties van de *cis*- en *trans*-isomeer. Hoewel deze rotameren, voorgesteld als vlakke moleculen, een optimale conjugatie kunnen vertonen, vertegenwoordigen deze conformaties zeker geen energieminima (zie schema I.11).

Schema I.11

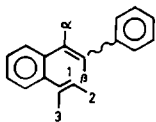


Zo is bijv. van *cis*-stilbeen bekend, dat het een propellor-achtige structuur heeft, waarin beide fenylgroepen circa 30° gedraaid zijn t.o.v. het vlak van de ethyleengroep³¹. Ook in de *trans*-isomeer zullen sterische interacties afwijkingen van het platte vlak veroorzaken. De conformaties uit schema I.11 geven dan ook alleen een benadering van de structuur van de reactieve conformatie. Elke conformatie uit schema I.11 geeft dus een bij die conformatie behorend fotoproduct, zoals in dit schema is aangegeven. Vanuit elke conformatie is bovendien *cis* \rightleftharpoons *trans* isomerisatie mogelijk. Daarnaast zullen met name de *cis*-c en *cis*-d

conformatie verantwoordelijk zijn voor een snelle instelling van een evenwicht tussen deze conformaties en 1-vinyl-4a,4b-dihydro-fenanthreen. Hoewel de verschillende conformaties in hun aangeslagen toestand verantwoordelijk zijn voor een mogelijke vorming van een bepaald fotoproduct, bepalen de concentraties van deze conformaties en de bij de fotoreacties behorende reactiesnelheden samen de verhouding van de fotoproducten.

I.3 DE REACTIEVE CONFIGURATIE VAN 2-VINYLSILBENEN

Op grond van de louter sterische effecten van de door Sindler ingevoerde substituenten op 2-vinylstilbeen maakt de volgende redenering de keus van een reactieve configuratie mogelijk. Invoering van substituenten in 2-vinylstilbeen, met name in de β -fenylring zal voor het conformatie-evenwicht van de *trans*-isomeer minder gevolgen hebben dan voor het conformatie-evenwicht van de *cis*-isomeer. Bovendien valt een verschuiving in het conformatie-evenwicht (van a naar d) in de grondtoestand waar te nemen, gaande van 2-vinylstilbeen (1) naar 2-vinyl-2',4',6'-trimethylstilbeen (11) in schema I.1 op grond van een afnemend verschil in chemische verschuiving in het NMR-spectrum tussen de protonen H₂ in de *cis*- en *trans*-isomeer. Op grond van deze overwegingen kunnen de verschillen in het fotochemisch gedrag tussen de verbindingen 1-11 uit schema I.1 verklaard worden door aan te nemen dat hun producten voornamelijk ontstaan uit de *cis*-isomeer.



I.4 HET MECHANISME VAN DE FOTOREACTIES VAN 2-VINYLSILBENEN

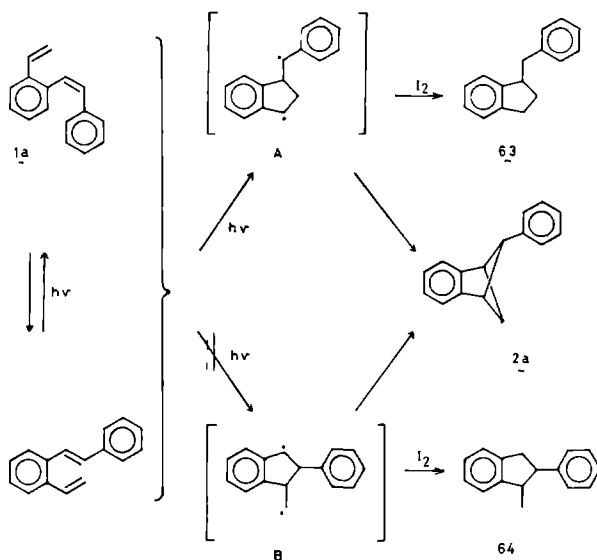
De [2+2] cycloadditie

De resultaten van bestralingsexperimenten met 2-vinylstilbeen in de aanwezigheid van radicaalvangers, zoals di-*t*-butylnitroxyde (DTBN) en jodium tonen aan dat de [2+2] cycloadditie tot *exo*-5-fenylbenzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 verloopt via een radicaal mechanisme. Hiermee in overeenstemming is het feit dat volgens de theorie van de pericyclische reacties van Woodward en Hoffman een

concerted reactie vanuit de als precursor aangenomen *cis*-isomeer zou leiden tot de vorming van het *endo*-5-fenylbicyclo[2.1.1]hexeen-2. Dit zelfde mechanisme is ook aangenomen voor de vorming van de bicyclo[n.1.1]-fotoproducten van 1,8-divinylnaftaleen derivaten 40¹⁵ en 2,3-divinylnaftaleen (35)¹⁰.

Vanuit de aangeslagen toestand van 2-vinylstilbeen kunnen twee diradicale intermediären ontstaan, die kunnen sluiten tot het gevonden *exo*-5-fenylbicyclo[2.1.1]hexeen-2 derivaat, zoals bijv. 1a in schema I.12. Uit het mengsel van fotoproducten, ontstaan door bestraling van 1a in aanwezigheid van jodium, werd slechts 1-benzylindaan (63) geïsoleerd, hetgeen duidt op een reactie via het stabielere diradicaal intermediair A. Reactie via het intermediair B zou leiden tot 1-methyl-2-fenylindaan (64).

Schema I.12

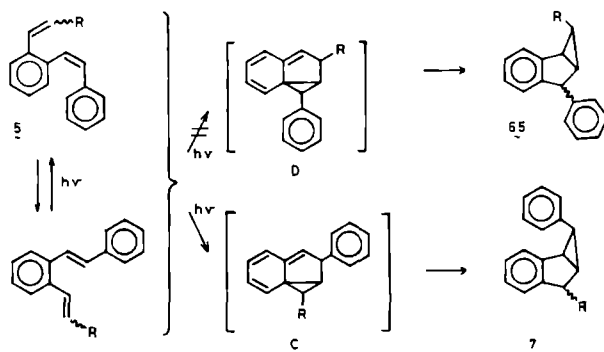


De [4+2] cycloadditie

De grote stereoselectiviteit die voor de [4+2] cycloadditie bij bepaalde 2-vinylstilbenen wordt gevonden, suggereert dat het thermodynamisch minder gunstige *endo*-6-fenylbicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaat, zoals bijv. 7, ontstaat uit een intermediair (C) (zie schema I.13), zoals dat ontstaat uit 1,2-divinylnaftaleen

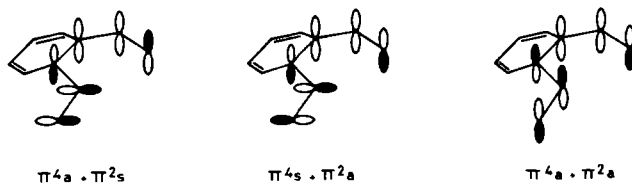
(24), waarin de cyclopropylgroep en de fenylgroep zich aan de zelfde zijde van het vlak door cyclopenteen bevinden, echter op voorwaarde dat de reactie concerted verloopt. Een dergelijk intermediair kan vanuit de *cis*-b conformatie worden bereikt door een concerted [4+2] cycloadditie via een $[\pi^4a+\pi^2s]$ - of $[\pi^4a+\pi^2a]$ proces (zie schema I.13).

Schema I.13



De algemene beschouwing van pericyclische reacties voorspelt een gelijke kans voor de toegestane $[\pi^4a+\pi^2s]$ - en $[\pi^4s+\pi^2a]$ processen voor een $[\pi^4+\pi^2]$ -cycloadditie, die het trieen-systeem als twee onafhankelijke basissets, dat wil zeggen als dieen en als ethyleen, behandelt. Als echter de knoopvlak symmetrie van de LUMO van het trieen en de voorkeur voor de conformatie b (cZt voor hexatrieen) in de beschouwing wordt meegenomen, dan zou alleen het $[\pi^4s+\pi^2a]$ proces zijn toegestaan³². Zoals uit schema I.14 blijkt, kan de

Schema I.14



bovengenoemde configuratie van intermediair C slechts worden bereikt vanuit het $[\pi^4a+\pi^2s]$ proces. Derhalve moet niet worden uitgesloten geacht dat het door Courtot³³ en Padwa voorgestelde $[\pi^4a+\pi^2a]$ proces, dat door Fukui het "concerted cross-bicyclization

proces" wordt genoemd³⁴, ook bij deze cycloadditie een rol speelt.

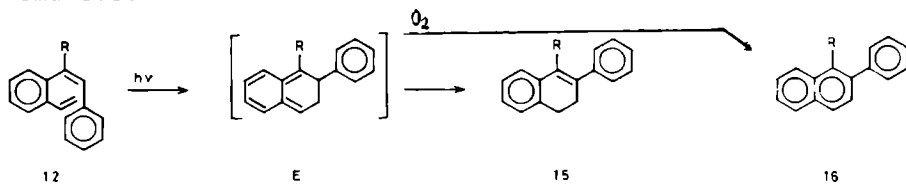
Een belangrijk alternatief mechanisme wordt voorgesteld door het tweestaps mechanisme van Dauben³². Allereerst vindt volgens dit mechanisme een conrotatoire sluiting tot de cyclopropaanring plaats, waarna vervolgens de cyclopenteenring wordt gevormd. Dit mechanisme wordt ondersteund door onderzoeken en berekeningen aan het zogenaamde "sudden polarization effect". Hieronder wordt verstaan het optreden van een algehele ladingsscheiding in het over de middelste ethyleen band ongeveer 90° gedraaide cZt-hexatrieen bij bestraling, zodat een allyl-gedeelte ontstaat met een negatieve lading (*s-trans*) en een allyl-gedeelte met positieve lading (*s-cis*)³⁵. Het negatieve allyl-gedeelte geeft dan conrotatoire ringsluiting tot het cyclopropaan en bepaalt daarmee de configuratie van het gevormde bicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaat. Gezien de geringe draaibaarheid van de middelste ethyleen band door fixatie in de α -fenylgroep en de afwezigheid van substituenten op de cyclopropaanring is het belang van dit mechanisme voor de benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 vorming vanuit gesubstitueerde 2-vinylstilbenen moeilijk te schatten. Slechts 2-propenylstilbeen (5) zou over de conrotatoire ringsluiting uitsluitel kunnen geven, omdat deze verbinding de tot nu toe enige verbinding is, die wel tot een gesubstitueerde cyclopropaanring leidt. Echter door het ontbreken van de mogelijkheid om te bepalen of 5 reageert vanuit de *cis*-propenyl-*cis*-stilbeen- of *trans*-propenyl-*cis*-stilbeen configuratie kan tot op heden de aard van dit proces niet worden vastgelegd.

Een mogelijke vorming van intermediair C vanuit diradicaal B uit schema I.12 moet onwaarschijnlijk worden geacht, gezien de argumenten betreffende stabiliteit van dit diradicaal. Aangezien ook hier twee verschillende intermediairen in principe via een [4+2]-cycloadditie gevormd kunnen worden, moet intermediair D (schema I.12) op grond van het feit dat het daaruit, via bovengenoemde vinylcyclopropaan-cyclopenteen omlegging, te vormen benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaat (65) nooit bij de analyse van de fotoproducten gevonden is, als intermediair worden uitgesloten.

De electrocyclisering

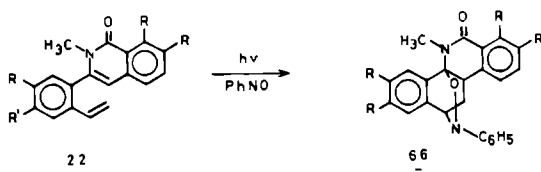
Het mechanisme van de electrocyclisering welke tot dihydronaftaleen en het daaruit gevormde naftaleen derivaat leidt, kan worden voorgesteld, zie schema I.15, als een conrotatoire ringsluiting van het 1,2-divinylbenzeen gedeelte.

Schema I.15



Het hierin opgenomen intermediair E is aangetoond door bestraling van 22 in aanwezigheid van bijv. nitrosobenzeen. Intermediair E blijkt geheel afgevangen te worden door nitrosobenzeen en omgezet te worden in het Diels-Alder product 66⁵ (zie schema I.16).

Schema I.16



I.5 MULTIPLICITEIT DER FOTOPEACTIES

Uit de vele onderzoeken van Saltiel³⁶ aan stilbeen en gesubstitueerde stilbeen derivaten is gebleken, dat de directe *cis* \leftrightarrow *trans* foto-isomerisatie plaatsvindt door draaiing over de ethyleenbinding van de *cis*- en *trans*-isomeer in de eerste aangeslagen toestand. Na interne conversie van dit geëxciteerde circa 90° gedraaide molecuul tot een zelfde gedraaid ethyleen molecuul in de grondtoestand, kan hieruit zowel de *cis*- als de *trans*-isomeer ontstaan. De triplet aangeslagen toestand blijkt een ongeschikte rol te spelen bij deze foto-isomerisatie. Ook de hierboven beschreven 2-vinylstilbenen isomeriseren waarschijnlijk vanuit de eerste aangeslagen singlet toestand. Maar ook de [2+2]- en de [4+2]-cycloadditie blijken vanuit deze toestand te verlopen zoals door Sindler is aangetoond m.b.v. experimenten in

aanwezigheid van sensitizers en quenchers. Andere onderzoekers berichten dat ook de dihydronaftaleenvorming vanuit deze toestand verloopt³⁷. Naast de bekende fotofysische processen als "intersystem crossing" en "internal conversion" e.d. kunnen afhankelijk van de reactiesnelheden derhalve een groot aantal fotochemische reacties concurrerend plaatsvinden.

I.6 DOEL EN INDELING VAN DIT PROEFSCHRIFT

Uit de voorgaande paragrafen van dit hoofdstuk blijkt, dat de tot nu toe bestudeerde 2-vinylstilbenen aanleiding geven tot de vorming van een verscheidenheid aan fotoproducten. Hoewel enig inzicht is verkregen over de invloed van substituenten op de fotoreacties, zijn nog vele vragen onbeantwoord. Zo moet bijv. vastgesteld worden of de structuur van de fotoproducten louter een gevolg is van de positie van de substituent. In hoofdstuk II worden daarom de fotoreacties van de vier op de ethyleenbindingen met chloor gesubstitueerde 2-vinylstilbenen beschreven. Hieruit zal o.a. blijken dat de foto-eliminatie van waterstofchloride in de meeste gevallen sneller verloopt dan de fotocycloadditie reacties. In hoofdstuk IV wordt aandacht besteed aan de fotochemie van de door deze eliminatie verkregen acetyleen derivaten. De fotochemie van o.a. enkele α -chloorstilbenen, die deel uitmaken van een groter systeem, nl. de 1,2-distyrylbenzenen, is het onderwerp van hoofdstuk III. Deze verbindingen zijn onderzocht, omdat zij niet alleen te beschouwen zijn als een 2-vinylstilbeen met een fenylgroep als substituent, maar ook als een combinatie van twee stilbeen moleculen, die formeel zijn geconjugeerd. Om een antwoord te kunnen geven op de vraag of elektronische effecten een rol kunnen spelen in het fotochemisch gedrag van gesubstitueerde 2-vinylstilbenen, evenals dat het geval is bij 1,2-divinylbenzenen, werden een aantal α - en β -gesubstitueerde en op de fenylringen gesubstitueerde 2-vinylstilbenen gesynthetiseerd en bestraald. De resultaten worden beschreven in hoofdstuk V. Vervolgens wordt in hoofdstuk VI met behulp van eenvoudige Hückel-M.O. berekeningen nagegaan of de experimentele resultaten correleren met bepaalde reactiviteitsparameters om te komen tot voorspelbare resultaten bij deze fotoreacties. Tenslotte wordt in hoofdstuk VII een overzicht gegeven van de belangrijkste resultaten.

I.7 REFERENCES

1. M. Sindler-Kulyk en W.H. Laarhoven, J. Amer. Chem. Soc. 98, 1052 (1976); M. Sindler-Kulyk, Dissertatie Nijmegen, 1976
2. M. Sindler-Kulyk en W.H. Laarhoven, J. Amer. Chem. Soc. 100, 3819 (1978).
3. M. Sindler-Kulyk en W.H. Laarhoven, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 98, 187 (1979).
4. M. Onda en H. Yamaguchi, Chem. Pharm. Bull. 19, 31 (1970); M. Onda en H. Yamaguchi, Heterocycles 9, 449 (1978).
5. M. Onda en H. Yamaguchi, Chem. Pharm. Bull. 27, 2076 (1979).
6. M. Pomerantz, J. Amer. Chem. Soc. 89, 694 (1967); J. Meinwald en P. Mazzochi, J. Amer. Chem. Soc. 89, 696 (1967).
7. J. Meinwald en D.A. Seeley, Tetrahedron Lett. 1970, 3739.
8. J. Meinwald en D.A. Seeley, Tetrahedron Lett. 1970, 3743; L. Ulrich, H.J. Hansen en H. Schmid, Helv. Chim. Acta 53, 1323 (1970).
9. H. Heimgartner, L. Ulrich, H.J. Hansen en H. Schmid, Helv. Chim. Acta 54, 2313 (1971).
10. J. Meinwald, J.W. Young, E.J. Walsh en A. Curtis, Pure Appl. Chem. 24, 509 (1970).
11. J. Meinwald en J.W. Young, J. Amer. Chem. Soc. 93, 725 (1971).
12. M. Pomerantz en G.W. Gruber, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6615 (1971).
13. R. Srinivasan, J. Phys. Chem. 67, 1367 (1963).
14. J.R. Scheffer en R.A. Wostradowski, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1971, 144; *ibid* J. Org. Chem. 37, 4317 (1972).
15. K. Honda, A. Yabe en H. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Japan 48, 2062 (1975).
16. N.J. Turro, V. Ramamurthy, R.M. Pagni en J.A. Butcher, J. Org. Chem. 42, 92 (1977).
17. Z. Yoshida, S. Miki, F. Kawamoto, T. Hijiya, H. Ogoshi, Kokagaku Toronkai Koen Yoshishu 1979, 6 [C.A. 92, 197660u (1980)]; *ibid* C.A. 92, 163323w (1980).
18. H. Simonson, Ph.D. Thesis, University of Michigan (1970).
19. C.V. Maher, Ph.D. Thesis, Cornell University (1975).
20. D.F. Tavares en W.H. Ploder, Tetrahedron Lett. 1970, 1567.

21. E. Muller, H. Meier en M. Sauerbier, Chem. Ber. 103, 1356 (1970).
22. W.H. Laarhoven, Th.J.H.M. Cuppen en R.J.F. Nivard, Tetrahedron 26, 1069 (1970); Th.E.M. van den Hark, P.T. Beurskens en W.H. Laarhoven, J. Cryst. Mol. Struct. 4, 227 (1974).
23. R. Srinivasan en K.H. Carlough, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4932 (1967).
24. P.J. Vroegop, J. Lugtenburg en E. Havinga, Tetrahedron 29, 1393 (1973).
25. P. Courtot en R. Rumin, Tetrahedron 32, 441 (1976); P. Courtot, R. Rumin en J.Y. Salaün, Pure Appl. Chem. 49, 317 (1977).; ibid, Recl.Trav. Chim. Pays-Bas 98, 192 (1979).
26. W.G. Dauben, J. Rabinowitz, N.D. Vietmeyer en P.H. Wendschuh, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4285 (1972); H.J.C. Jacobs en E. Havinga, Adv. Photochem. 11, 305 (1979).
27. P. Courtot en J.Y. Salaün, Tetrahedron Lett. 1979, 1851.
28. Yu.T. Mazurenko, V.S. Udaltsov en A.S. Chakasov, Opt. Spekhosk. 46, 696 (1979).
29. Yu.B. Sheck, N.P. Kovalenko, M.V. Alfimov, Journ. of Luminescence 15, 157 (1977); N.P. Kovalenko, M.V. Afimov, A. Abdukadirov en Yu.B. Shekk, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 1979, 1247; E. Haas, G. Fisher en E. Fisher, Journ. Phys. Chem. 82, 1638 (1978).
30. N.L. Allinger en J.C. Tai, J. Amer. Chem. Soc. 99, 4256 (1977).
31. F. Heatley, M.K. Cox, A. Jonnes en B. Jacques, J. Chem. Soc. P.II, 1976, 510.
32. W.G. Dauben, M.S. Kellogg, J.I. Seeman, N.D. Vietmeyer en P.H. Wendschuh, Pure Appl. Chem. 33, 197 (1973).
33. P. Courtot, J. Salaün en R. Rumin, Tetrahedron Lett. 1976, 2061.
34. K. Tanaka, K. Fukui, Bull. Chem. Soc. Japan 51, 2209 (1978).
35. P. Bruckmann en L. Salem, J. Amer. Chem. Soc. 98, 5037 (1976); V. Bonačić-Koutecký, P. Bruckmann, P. Hiberty, J. Koutecký, C. Leforestier en L. Salem, Angew. Chem. 87, 599 (1975).
36. J. Saltiel en J.T. d'Agostino, J. Amer. Chem. Soc. 94, 6445 (1972); J. Saltiel, J.T. d'Agostino, E. Dennis Megarity, L. Metts, K.R. Neuberger, M. Wrighton en O.C. Zafiriou in

T.L. Chapman, Organic Photochemistry, Vol. 3, M. Dekker Inc.,
New York 1973.

37. K.A. Muszkat, Topics Current Chem. 88, 89 (1980).

FOTOCHEMIE VAN CHLOOR-2-VINYLSILBENEN

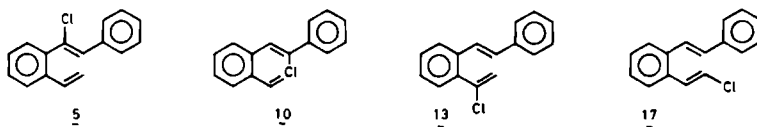
II.1 INLEIDING

Zoals in hoofdstuk I is uiteengezet, lijkt bij de tot dusver onderzochte verbindingen de richting van de fotochemische reactie van 2-vinylstilbeen bepaald te worden door de plaats van de substituent¹⁻³. Daar geen van de ingevoerde substituenten een duidelijke electronische invloed heeft, kan dit substituent-effect toegeschreven worden aan louter sterische factoren. Uit het fotochemisch gedrag van de 1,2-divinylbenzenen uit schema I.8 blijkt echter een duidelijke afhankelijkheid van de electronische invloed van de substituent, terwijl voor methyl-gesubstitueerde 1,2-divinylbenzenen geen afhankelijkheid van sterische factoren wordt geconstateerd.

Tot nu toe is α -fenyl-2-vinylstilbeen het enige bestudeerde α -gesubstitueerde 2-vinylstilbeen². De fotoprodukten van deze verbinding (zie schema I.2) lijken deels een gevolg van de positie van de substituent, echter zijn deels ook een gevolg van de aard van de substituent zelf. Van de β -gesubstitueerde 2-vinylstilbenen is eveneens slechts één verbinding onderzocht, nl. β -fenyl-2-vinylstilbeen³. De fotoprodukten van deze verbinding moeten waarschijnlijk meer toegeschreven worden aan de aard van de substituent dan aan de specifieke positie van de substituent. Van de op de vinylgroep gesubstitueerde 2-vinylstilbenen is 2-propenylstilbeen het enige voorbeeld (zie schema I.1). Deze verbinding geeft twee fotoprodukten, zowel één fotoprodukt met de benzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 structuur, als één met de benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 structuur¹. Als zodanig neemt deze verbinding een overgangspositie in.

Ter verkrijging van verder inzicht in de sterische invloed van substituenten op de α - en β -positie van de ethyleen- en de vinylgroep zijn vier chloor-2-vinylstilbenen bestudeerd (zie schema II.1). Tevens wordt met de invoering van de chloor substituent een begin gemaakt met de introductie van een mogelijk electronisch effect.

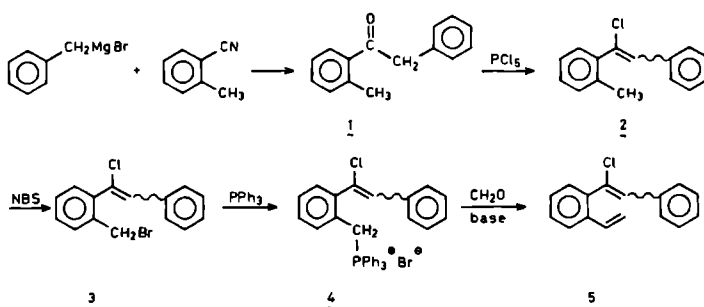
Schema II.1



II.2 SYNTHESE

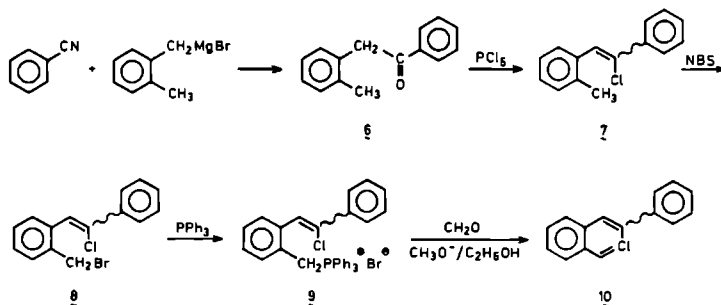
α -chloro-2-vinylstilbeen (5). Uitgaande van 2-methylbenzonitril leverde een Grignard reactie met benzylmagnesiumbromide benzyl-2-tolylketon (1). Behandeling van 1 met PCl_5 in benzeen gaf α -chloro-2-methylstilbeen (2), dat met N-broomsuccinimide (NBS) werd gebromeerd. Het verkregen bromide (3) werd met trifenylfosfine omgezet in het overeenkomstige fosfoniumzout (4) en vervolgens behandeld met formaldehyde in ethanol en natriummethanolaat, hetgeen een mengsel van *cis*- en *trans*-5 opleverde, dat via chromatografie kon worden gescheiden (schema II.2).

Schema II.2



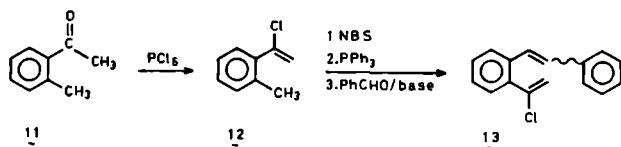
β -chloro-2-vinylstilbeen (10). Deze isomeer van 5, werd verkregen via een soortgelijke synthese procedure uitgaande van benzonitril en 2-methylbenzylbromide (zie schema II.3).

Schema II.3

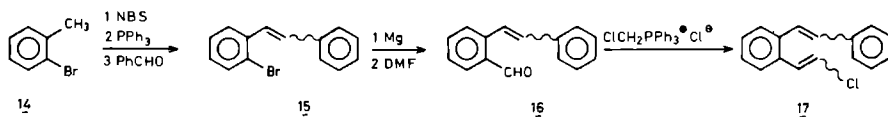


2-(α -chloorvinyl)stilbeen (13). 2-Methylacetofenon (11) werd met PCl_5 in benzeen behandeld. Het aldus verkregen α -chloor-2-methylstyreen (12) werd met NBS gebromeerd en vervolgens door behandeling met trifenyfosfine omgezet in het fosfoniumzout, dat een mengsel van *cis*- en *trans*-13 opleverde via een Wittig reactie met benzaldehyde op dezelfde wijze als in voorgaande syntheses (schema II.4).

Schema II.4



2-(β -chloorvinyl)stilbeen (17). Behandeling van 2-broomtolueen (14) met NBS gaf 2-broombenzylbromide, dat omgezet werd in een fosfoniumzout en vervolgens onderworpen aan een Wittig reactie met benzaldehyde in methanol. Het verkregen 2-broomstilbeen (15) werd omgezet in een Grignard reagens, dat met dimethylformamide (DMF) reageerde tot 2-styrylbenzaldehyde (16). De Wittig reactie van 16 met chloormethyltrifenyfosfoniumchloride leidde tot een mengsel van *cis-trans* isomeren van 17, dat niet volledig gescheiden kon worden (schema II.5).

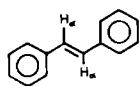


II.3 SPECTROSCOPISCHE EIGENSCHAPPEN EN GROND-TOESTAND CONFORMATIES

NMR-spectra (Tabel II.1). De verschillen tussen de aromatische signalen van de isomeren van 5 en 10 bleken overeen te stemmen met die van goed gedefinieerde *cis*- en *trans*-isomeren van andere α -gesubstitueerde stilbenen⁴. Dit maakte toekenning van de *cis*- of *trans*-configuratie mogelijk aan de isomeren van 5 en 10. De *trans*-isomeer bezit aromatische proton signalen, die bij lager veld liggen dan de overeenkomstige proton signalen van de *cis*-isomeer.

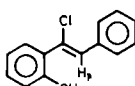
Deze toekenning kon niet zonder meer worden gedaan door berekening en toekenning van de "chemical shift" van H_α of H_β via de methode van Pascual⁵ of van Tobey⁶. Deze methoden falen bij stilbeen derivaten, omdat zij voornamelijk rekening houden met inductieve effecten en nauwelijks aandacht schenken aan mogelijke sterische effecten en de gevolgen daarvan. Het feit dat in de *trans*-configuratie van stilbeen een orthogesubstitueerde α -fenyl-ring een sterke draaiing uit het vlak door het molecuul vertoont, heeft "shielding" van H_β tot gevolg. In de *cis*-isomeer met reeds geroteerde fenylgroepen veroorzaakt een dergelijk gesubstitueerde fenylgroep een minder grote draaiing over de tegenoverliggende $C_{\text{ethyleen}}-C_{\text{fenyl}}$ -binding⁷ met als gevolg een toegenomen "deshielding" van het ethyleen-proton (zie schema II.6, II.7 en II.8 voor experimentele δ -waarden, gemeten in $CDCl_3$ vergeleken met berekende δ -waarden volgens Pascual⁵).

Uit schema II.6 valt op te maken dat de invoering van een chloor-atoom op de α -positie van *trans*-stilbeen niet de berekende verschuiving naar laag veld geeft. Deze berekende verschuiving wordt te niet gedaan door de toegenomen "shielding" van H_β door de α -fenylring, als gevolg van draaiing over de $C_{\alpha-\alpha}$ fenyl binding. Introductie van een methylgroep, zoals in 2-methyl- α -chloorstil-



$$\delta H_{\alpha} \text{ exp.} = 7,06 \text{ ppm}$$

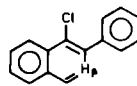
$$\delta H_{\alpha} \text{ ber.} = 6,99 \text{ ppm}$$



2

$$\delta H_{\beta} \text{ exp.} = 6,58 \text{ ppm}$$

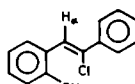
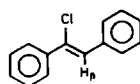
$$\delta H_{\beta} \text{ ber.} = 6,95 \text{ ppm}$$



5

$$\delta H_{\beta} \text{ exp.} = 6,64 \text{ ppm}$$

$$\delta H_{\beta} \text{ ber.} = 6,95 \text{ ppm}$$



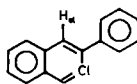
7

$$\delta H_{\beta} \text{ exp.} = 6,98 \text{ ppm}$$

$$\delta H_{\beta} \text{ ber.} = 7,12 \text{ ppm}$$

$$\delta H_{\alpha} \text{ exp.} > 7,1 \text{ ppm}$$

$$\delta H_{\alpha} \text{ ber.} = 7,39 \text{ ppm}$$



10

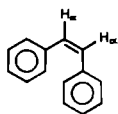
$$\delta H_{\alpha} \text{ exp.} = 7,15 \text{ ppm}$$

$$\delta H_{\alpha} \text{ ber.} = 7,39 \text{ ppm}$$

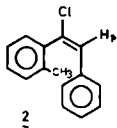
stilbeen (2), vergroot dit "shielding" effect nog veel meer, zodat de experimentele δ -waarden sterk afwijken van de berekende δ -waarden. Op grond van de experimentele shift van H_{β} is dus geen correcte uitspraak te verwachten over de *cis*- of *trans*-configuratie van de isomeren van 5; wel op grond van de positie van de aromaat-protonen. Op grond van de onjuiste voorspelling van H_{β} volgens de methode van Pascual⁵ in α -chloorstilbeen wordt voor *trans*-10 evenals voor de analoge methylverbinding (7) een te grote deshielding berekend.

Invoering van een α -chloor substituent in *cis*-stilbeen, zoals weergegeven in schema II.7, blijkt experimenteel een grotere "deshielding" te geven voor H_{β} dan berekend. Wellicht kan worden aangenomen dat de β -fenylring minder sterk uit het vlak van de ethyleen-groep is gedraaid dan in *cis*-stilbeen, als gevolg van de toegenomen draaiing van de α -fenylring. Invoering van de methyl-groep in *cis*- α -chloorstilbeen blijkt nauwelijks een extra effect te geven op $\delta H_{\beta} \text{ exp.}$

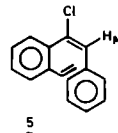
Schema II.7



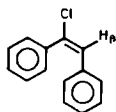
$\delta H_{\alpha \text{ exp.}} = 6,55 \text{ ppm}$
 $\delta H_{\alpha \text{ ber.}} = 6,53 \text{ ppm}$



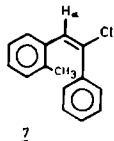
$\delta H_{\beta \text{ exp.}} > 6,80 \text{ ppm}$
 $\delta H_{\beta \text{ ber.}} = 6,90 \text{ ppm}$



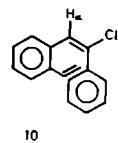
$\delta H_{\beta \text{ exp.}} = 7,00 \text{ ppm}$
 $\delta H_{\beta \text{ ber.}} = 6,90 \text{ ppm}$



$\delta H_{\beta \text{ exp.}} = 6,90 \text{ ppm}$
 $\delta H_{\beta \text{ ber.}} = 6,74 \text{ ppm}$

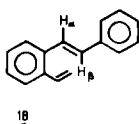


$\delta H_{\alpha \text{ exp.}} = 6,97 \text{ ppm}$
 $\delta H_{\alpha \text{ ber.}} = 7,01 \text{ ppm}$

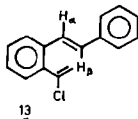


$\delta H_{\alpha \text{ exp.}} = 7,06 \text{ ppm}$
 $\delta H_{\alpha \text{ ber.}} = 7,01 \text{ ppm}$

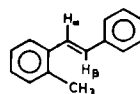
Schema II.8



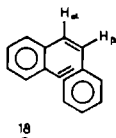
$\delta H_{\alpha \text{ exp.}} = 7,34 \text{ ppm}$
 $\delta H_{\beta \text{ exp.}} = 6,94 \text{ ppm}$
 $\delta H_{\alpha \text{ ber.}} = 7,26 \text{ ppm}$
 $\delta H_{\beta \text{ ber.}} = 6,81 \text{ ppm}$



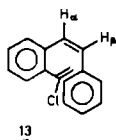
$\delta H_{\alpha \text{ exp.}} = 7,16 \text{ ppm}$
 $\delta H_{\beta \text{ exp.}} = 6,93 \text{ ppm}$
 $\delta H_{\alpha \text{ ber.}} = 7,26 \text{ ppm}$
 $\delta H_{\beta \text{ ber.}} = 6,81 \text{ ppm}$



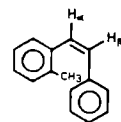
$\delta H_{\alpha \text{ exp.}} \sim 7,2 \text{ ppm}$
 $\delta H_{\beta \text{ exp.}} = 6,93 \text{ ppm}$
 $\delta H_{\alpha \text{ ber.}} = 7,26 \text{ ppm}$
 $\delta H_{\beta \text{ ber.}} = 6,81 \text{ ppm}$



$\delta H_{\alpha \text{ exp.}} = 6,65 \text{ ppm}$
 $\delta H_{\beta \text{ exp.}} = 6,65 \text{ ppm}$
 $\delta H_{\alpha \text{ ber.}} = 6,83 \text{ ppm}$
 $\delta H_{\beta \text{ ber.}} = 6,71 \text{ ppm}$



$\delta H_{\alpha \text{ exp.}} = 6,64 \text{ ppm}$
 $\delta H_{\beta \text{ exp.}} = 6,64 \text{ ppm}$
 $\delta H_{\alpha \text{ ber.}} = 6,83 \text{ ppm}$
 $\delta H_{\beta \text{ ber.}} = 6,71 \text{ ppm}$



$\delta H_{\alpha \text{ exp.}} = 6,56 \text{ ppm}$
 $\delta H_{\beta \text{ exp.}} = 6,56 \text{ ppm}$
 $\delta H_{\alpha \text{ ber.}} = 6,83 \text{ ppm}$
 $\delta H_{\beta \text{ ber.}} = 6,71 \text{ ppm}$

De verschillen tussen de H-"shifts" van methylderivaten en vinylderivaten zijn dermate klein, dat niet uit het verschil tussen $\delta H_{\text{exp.}}$ en $\delta H_{\text{ber.}}$ een uitspraak is te doen over een voorkeursconformatie in de grondtoestand.

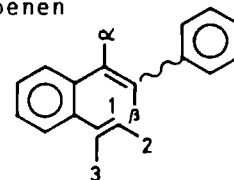
De toekenning van de *cis*- of *trans*-configuratie aan de isomeren van 13 is gebaseerd op de δ -waarden van H_{α} en H_{β} . De isomeer met een breed singlet bij 6,64 ppm moet de *cis*-configuratie hebben, terwijl de *trans*-configuratie behoort bij de isomeer met respectievelijk 6,93 en 7,16 ppm ($J_{\alpha\beta} = 16$ Hz). Uit schema II.8 blijkt, dat er geen verschil bestaat tussen de protonen H_{α} en H_{β} in *cis*-13 en *cis*-18. H_{α} blijkt in *trans*-13 naar hoog veld verschoven te zijn ten opzichte van H_{α} in *trans*-18. Echter ten opzichte van 2-methylstilbeen is er niet of nauwelijks een verschil. Ook hier blijkt er geen exacte uitspraak gedaan te kunnen worden. Het is mogelijk dat het eerstgenoemde "shift"-verschil de voorkeur voor een conformatie aangeeft, waarin de vinylgroep en de ethyleenband dicht bij elkaar liggen. De onderlinge verschillen tussen de "shifts" van H_1 , H_2 en H_3 , zie tabel II.1, zijn te gering om aan de hand daarvan een conclusie over een voorkeursconformatie in de grondtoestand te trekken.

Voor 17 zijn in de tabel II.1 de proton "shifts" voor een isomerenmengsel opgenomen.

UV-spectra. De UV-spectra van de *cis*- en *trans*-isomeren van 5 en 10 zijn onderling sterk gelijkvormig. Als gevolg van de aanwezigheid van de chloor-substituent op C_{α} of C_{β} wordt het stilbeen in beide isomeren bijna evenveel uit het vlak gebogen⁷. De spectra van de isomeren van 13 lijken op die van de overeenkomstige isomeren van 18, zoals verwacht kon worden¹ (zie figuur II.1).

Massa-spectra. De "base peaks" in de massa-spectra van de chloor-2-vinylstilbenen corresponderen doorgaans met het $M^{+}-Cl$ signaal. Opvolgend in grootte is het $M^{+}-HCl$ signaal. Waterstof-chloride is ook het degradatieproduct van $M^{+}-1$ en $M^{+}-2$, hetgeen in overeenstemming is met eerder beschreven afbraakpatronen⁸.

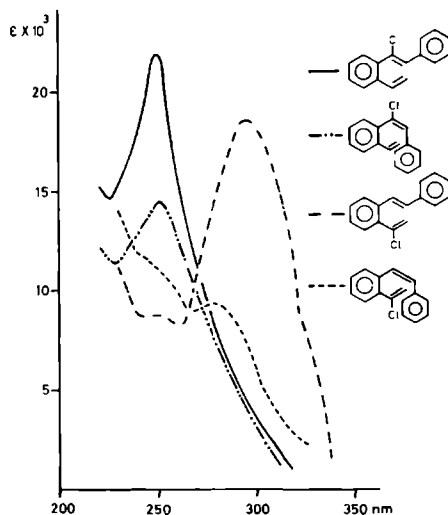
Tabel II.1: δ -waarden van protonen in monochloor-gesubstitueerde 2-vinylstilbenen gemeten in CDCl_3 in ppm



verbinding	positie van Cl	δ -waarden (gemeten)						δ -waarden (berekend) ^a	
		H _{arom}	H ₁	H ₂	H ₃	H _{α}	H _{β}	H _{α}	H _{β}
<i>cis</i> - <u>18</u>	-	6,90-7,50	5,67	5,24	6,96	6,65	6,65	6,83	6,71
<i>trans</i> - <u>18</u>	-	7,18-7,60	5,62	5,34	7,07	7,34	6,94	7,26	6,81
<i>cis</i> - <u>5</u>	α	6,84-7,71	5,72	5,25	6,84	-	7,00	-	6,90
<i>trans</i> - <u>5</u>	α	7,25-7,81	5,75	5,30	7,06	-	6,64	-	6,95
<i>cis</i> - <u>10</u>	β	6,80-7,50	5,67	5,31	6,96	7,06	-	7,01	-
<i>trans</i> - <u>10</u>	β	7,12-7,80	5,69	5,31	6,90	7,15	-	7,39	-
<i>cis</i> - <u>13</u>	3	6,94-7,46	5,62	5,44	-	6,64	6,64	6,83	6,71
<i>trans</i> - <u>13</u>	3	7,00-7,84	5,71	5,37	-	7,16	6,93	7,26	6,81
<u>17</u>	1,2	7,00-7,72	6,17	\longleftrightarrow		7,11			

^aberekend volgens Pascual, ref. 5

Fig. II.1: UV-spectra van *cis*- en *trans*- α -chloor-2-vinylstilbeen (5) en *cis*- en *trans*-2-(α -chloorvinyl)stilbeen (13) in hexaan

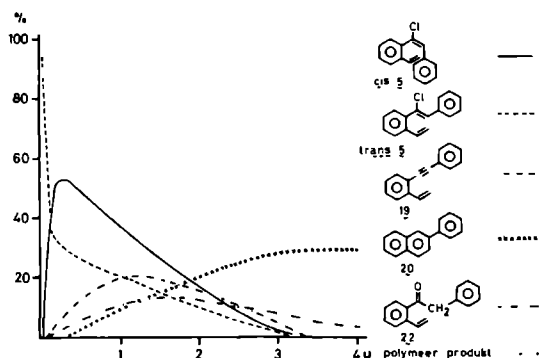


II.4 BESTRALINGSEXPERIMENTEN

Na bestraling van *trans*-5 in hexaan of benzeen ($\approx 2 \cdot 10^{-3}$ m), ontlucht met argon, gedurende één uur toonde het NMR-spectrum van het reactiemengsel de aanwezigheid van een evenwichtsmengsel van *cis*- en *trans*-5 en van 2-vinyltolaan (19), 2-fenylnaftaleen (20) en een kleine hoeveelheid 2-vinylstilbeen (18) en polymeer. Een soortgelijke bestraling in ether leidde behalve tot de reeds genoemde fotoprodukten tot de vorming van een grotere hoeveelheid 2-vinylstilbeen (18). Langere bestralingen gaven ook in dit oplosmiddel het fotoprodukt van 18, nl. *exo*-5-fenylbenzobicyclo[2.1.1]hexeen (21)[†]. Bestraling in een methanoloplossing bleek nog een ander produkt op te leveren; naast *cis*- en *trans*-5 19 en 20, ontstond 2-vinylfenylbenzylketon (22) (zie schema II.11). De hoeveelheid 22 was ongeveer gelijk aan die van 19. In alle oplosmiddelen bleek dat de hoeveelheid 5 en 19 afnam met de tijd. Bovendien nam de hoeveelheid 2-fenylnaftaleen (20) toe en ver-

scheen er meer polymeer in het reactiemengsel. Een typisch voorbeeld van de variatie van de produkt samenstelling in methanol met de tijd wordt gegeven in figuur II.2.

Fig. II.2: Variatie van de produkt samenstelling, afhankelijk van de bestralingsduur in methanol oplossingen van *trans*-5 bij 300 nm.





Bestralingen bij 360 nm in hexaan leverden een kleine hoeveelheid *endo*- en *exo*-6-fenyl-1-chloorbenzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 (23)†, naast de al beschreven produkten.

Alle produkten, behalve 23, konden worden geïsoleerd en geïdentificeerd door vergelijking met authentieke verbindingen. De hoeveelheid 23 (4%) was te gering voor volledige scheiding; de aanwezigheid van 23 kon definitief worden vastgesteld door vergelijking van de NMR-gegevens met die van overeenkomstige benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaten (zie tabel II.2).

Bestraling van *trans*-10 in apolaire oplosmiddelen bij 300 nm gaf dezelfde produkten als 5 onder identieke omstandigheden. Behalve polymere produkten bleken 19, 20 en een kleine hoeveelheid 18 te zijn gevormd. Bestraling bij 360 nm leidde niet tot chloor-gesubstitueerde benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaten, vergelijkbaar met 23, evenmin tot chloor-gesubstitueerde benzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 derivaten.

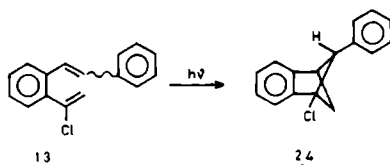
TABEL II.2: NMR gegevens van enige benzobicyclo[3.1.0]- en benzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 derivaten, opgelost in CDCl₃

	δ-waarden (in ppm)						koppelingen* (in Hz)						
	H ₁	H _{4endo}	H _{4exo}	H ₅	H _{6endo}	H _{6exo}	J _{1,5}	J _{1,6}	J _{4endo,4exo}	J _{4endo,5}	J _{4exo,5}	J _{5,6exo}	J _{5,6endo}
<i>exo</i> -6-fenylbenzobicyclo[3.1.0]hexeen-2	2,69	3,12	3,38	2,20	1,49	-	6,0	3,0	17,0	0	6,0	-	4,0
<i>endo</i> -6-fenylbenzobicyclo[3.1.0]hexeen-2	2,92	2,70	3,12	2,26	-	2,46	6,0	8,0	17,0	0	6,0	8,0	-
<i>exo</i> -6-fenyl-1-chloorbenzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 (23)	-	3,05	3,55	2,60	2,00	-	-	-	16,5	0	6,0	-	5,0
<i>endo</i> -6-fenyl-1-chloorbenzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 (23)	-	2,61	3,28	2,60	-	3,09	-	-	16,5	0	6,0	8,0	-
	H ₁	H ₄	H _{5endo}	H _{6endo}	H _{6exo}								
						J _{1,6exo}	J _{4,6exo}	J _{5endo,6exo}	J _{6endo,6exo}				
<i>exo</i> -5-fenylbenzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 (21)	3,44	3,44	3,95	2,40	3,14	2,5	2,5	7,5	6,3				
<i>exo</i> -5-fenyl-1-chloorbenzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 (24)	-	3,65	4,12	2,83	3,43	-	3,0	6,9	6,0				

*overige koppelingen zijn ongeveer 0 Hz

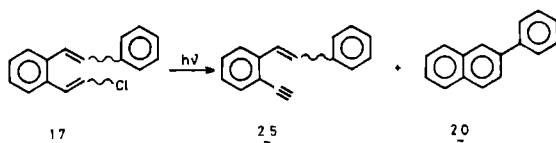
Het fotochemisch gedrag van 13 komt overeen met dat van 18 (schema II.9). Het enige fotoproduct dat ontstaat bij bestraling van 13 in met argon verzadigde hexaan bij 300 nm is *exo*-5-fenyl-1-chloorbicyclo[2.1.1]hexeen-2 (24). De toekenning van deze structuur is op grond van de grote gelijkenis met die van het fotoproduct van 2-vinylstilbeen (18), nl. *exo*-5-fenylbicyclo[2.1.1]hexeen-2 (21)¹ (zie tabel II.2).

Schema II.9



Tenslotte gaf bestraling van het isomerenmengsel van 17 een mengsel van *cis*- en *trans*-2-ethynylstilbeen (25) vergezeld van het fotoproduct van 25 het 2-fenylnaftaleen (20) (zie schema II.10).

Schema II.10

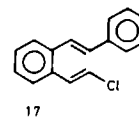
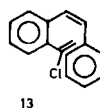
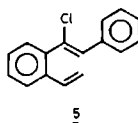
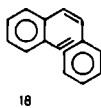


De fotochemische omzetting van 17 en in het bijzonder van 13 bleek veel sneller dan die van 5 en 18. Onder bepaalde omstandigheden wordt *cis*-13 omgezet in 70% 24 na 5 min. bestralen, terwijl de reactie binnen 15 min. volledig aflopend is. De corresponderende cyclisering van *cis*-18 onder dezelfde omstandigheden geeft niet meer dan 4,5% 21 na 5 min. bestraling. Na 15 min. bestraling is 17 voor 38% omgezet in een mengsel van 20 en 25 bij bestraling in hexaan bij 300 nm. Onder dezelfde omstandigheden wordt *trans*-5 omgezet in een *cis/trans* isomeren mengsel en er wordt slechts 6,4% foto-eliminatieproduct 19 gevormd (zie tabel II.3).

Tabel II.3: Produktsamenstelling na bestraling van enige chloor-2-vinylstilbenen in hexaan, onder argonatmosfeer bij 300 nm na resp. 5 en 15 min. onder gelijke omstandigheden

Verbinding	Bestralingsduur in min.	Isomerisatieprodukten	Cycl. produkten	Andere fotoprodukten
<i>cis</i> - <u>18</u>	5	67,5% <i>cis</i> - <u>18</u> ,28 % <i>trans</i> - <u>18</u>	4,5% <u>21</u>	
<i>trans</i> - <u>5</u>	5	58 % <i>cis</i> - <u>5</u> ,41 % <i>trans</i> - <u>5</u>		1 % <u>19</u>
<i>trans</i> - <u>5</u>	15	56 % <i>cis</i> - <u>5</u> ,37,6% <i>trans</i> - <u>5</u>		6,4% <u>19</u>
<i>cis</i> - <u>13</u>	5	19 % <i>cis</i> - <u>13</u> ,11 % <i>trans</i> - <u>13</u>	70 % <u>24</u>	
<i>cis</i> - <u>13</u>	15		100 % <u>24</u>	
<u>17</u>	15	62% <u>17</u>		11% <i>cis</i> - <u>25</u> 3 % <i>trans</i> - <u>25</u> 12,5% <u>20</u> *

*Bovendien nog ongeveer 10% van een ongeïdentificeerd fenanthreenprodukt.



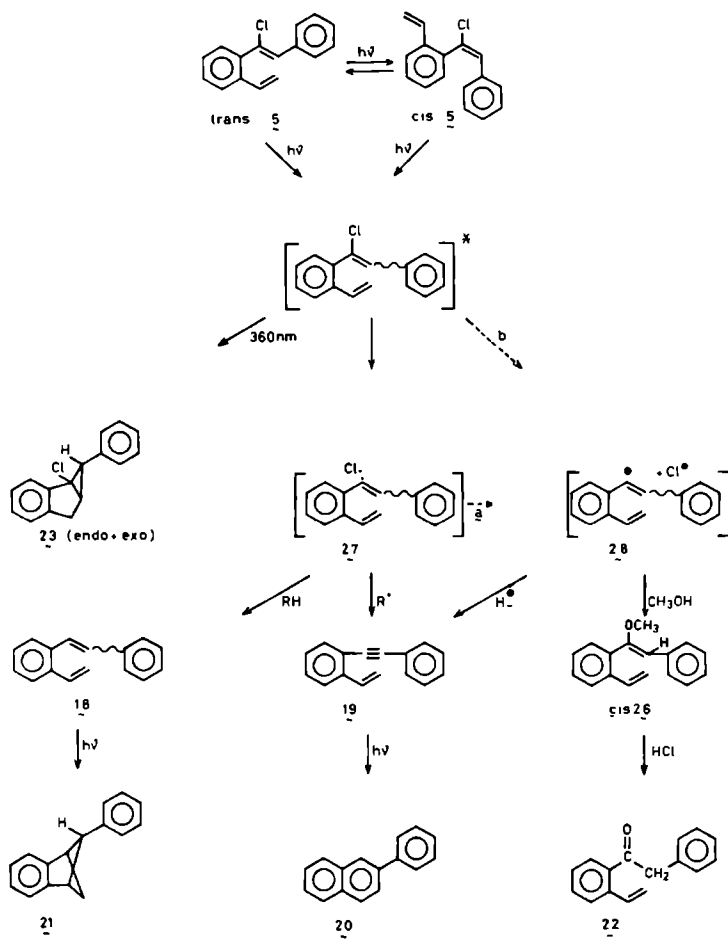
De grote fotocycliseringssnelheid van 13, ongeveer 15 maal sneller dan die van 18, is vergelijkbaar met de *cis* ↔ *trans* isomerisatie snelheid van 13. Dit biedt de mogelijkheid de snelheden van fotocyclisering van beide isomeren te meten door bepaling van de hoeveelheid fotoproduct na absorptie van eenzelfde hoeveelheid licht. Binnen de nauwkeurigheid van de bepaling van zeer kleine omzetting percentages (<10%) is de verhouding van de cycliseringssnelheden van *trans*-13 en *cis*-13 ongeveer 1,5.

II.5 DISCUSSIE

Deze resultaten tonen dat een primaire [2+2]- of [4+2] fotocycloadditie, zoals gevonden voor de in schema I.1 en I.2 vermelde verbindingen, ook wordt gevonden voor respectievelijk 13 en 5. De verbindingen 5, 10 en 17 geven bij 300 nm echter mengsels van verbindingen, die geen chloor bevatten en geen gevolg zijn van een primaire fotoreactie.

De algehele voorkeur van 13 voor de [2+2]-cycloadditie boven de alternatieve [4+2]-cycloadditie moet te wijten zijn aan een gunstige conformatie in de grondtoestand. In deze conformatie is de vinylgroep gericht naar de dubbele band, als gevolg van het sterisch effect van de chloor-substituent. Deze oriëntatie leidt tot een grote fotocycliseringssnelheid, die alle andere theoretisch mogelijke fotoreacties onderdrukt. Een verklaring voor de vorming van de verschillende fotoproducten, verkregen uit 5, wordt gegeven in schema II.11. De aanwezigheid van 20 en 21 in het reactiemengsel is het gevolg van een secundaire fotoreactie van respectievelijk 19 en 18. Het keton 22 ontstaat via een zure ontleding van α -methoxy-2-vinylstilbeen (26) onder invloed van waterstofchloride, dat in een voorgaande stap wordt gevormd. Het hoofddoel 19 en ook 18 en 26 geven de verschillende parallele reactiewegen aan.

De enige logische verklaring voor de vorming van 18 is via een radicaal intermediair (27). De energie bij 300 nm (ongeveer 400 kJ mol⁻¹) is groot genoeg voor een homolytische splitsing van de C-Cl band in 5; de C-Cl band dissociatie energie van vinylchloride⁹ is 373 kJ mol⁻¹, en die van 5 zal zeker nog lager zijn.



In experimenten bij 360 nm (in pyrex buizen) moet de fotodissociatie langzamer worden en de fotocyclisering met 23 als produkt wordt concurrerend, hoewel de verhouding sterk ten gunste blijft van de fotodissociatie.

De vorming van 26 in methanol wijst op het voorkomen van een ionogeen intermediair, zoals 28, omdat het radicaal 27 ook in dit oplosmiddel zou moeten leiden tot 18. Tevens verdient het aandacht dat niet het keton 22 maar 26 wordt gevormd, wanneer 5 in methanol wordt bestraald, waaraan enig methoxyde is toegevoegd. Bovendien kon slechts de α -methoxy gesubstitueerde en niet de β -methoxy gesubstitueerde verbinding worden aangetoond, zodat 26 niet kan zijn ontstaan uit een zuur-gekatalyseerde additie van het oplosmiddel aan 19.

Tenslotte werd duidelijk bevestigd dat 26 het produkt is van een fotoreactie; een oplossing van 5 in methanol met methoxyde bevatte, na verscheidene weken aan daglicht te zijn blootgesteld, geen spoor van 22 of 26.

Ionogene intermediairen zoals 28 werden eerder voorgesteld in fotochemische studies van chloorstilbenen door Sket¹⁰ en van alifatische halogeen verbindingen door Kropp¹¹ e.s., maar de herkomst van het kation is niet duidelijk geworden. De auteurs presenteren een schema, waarin het ion ontstaat uit het overeenkomstig radicaal (route a), maar de directe, heterolytische fotodissociatie in een polair oplosmiddel kan niet worden uitgesloten (route b). Het hoofdprodukt 19 kan zowel worden gevormd uit 27 als uit 28. In een aantal publicaties heeft Wijnen¹² echter gesuggereerd, dat foto-eliminaties van halogeen verbindingen in de gastoestand niet alleen kunnen verlopen via een radicaal intermediair, maar ook via een moleculair proces, waarin het eliminatieproduct in één stap wordt gevormd. Deze suggestie is gebaseerd op de waarneming, dat de foto-eliminatie niet wordt beïnvloed door radicaal vangers. Onze resultaten leveren geen argumenten voor het al of niet voorkomen van een dergelijk moleculair proces in de fotochemie van 5.

De fotochemie van 10 en 17 kan worden verklaard door een soortgelijk schema als voorgesteld voor 5. De afwezigheid van enig fotocycliseringsprodukt bij bestralingen van 10, zelfs bij 360 nm, komt overeen met het fotochemisch gedrag van op de beide *ortho*-

posities van de β -fenylring gesubstitueerde 2-vinylstilbenen, die fotochemisch inert zijn. De configurationele voorkeur van beide typen moleculen moet overeenkomstig zijn.

De selectieve foto-eliminatie van 17 moet een gevolg zijn van een relatief hoge snelheid van het proces (zie tabel II.3). Er werden geen fotocycliserings producten analoog aan die van 2-propenylstilbenen geïsoleerd¹.

In hoofdstuk IV wordt de aard van de fotochemische omzetting van 2-vinyltolaan (19) tot 2-fenylnaftaleen (20) behandeld.

II.6 CONCLUSIES

Wanneer de dissociatie-energie van de C-Cl binding lager is of in dezelfde orde van grootte ligt als de energie nodig voor de fotocycloadditie reacties van het 2-vinylstilbeen, dan kan de fotodissociatiesnelheid de reactiesnelheden van de fotocycloadditie reacties overtreffen indien deze laatste traag worden door conformationele veranderingen in het molecuul. Dus de snelheid van de fotoreacties lijkt in belangrijke mate door het conformatie-evenwicht in de grondtoestand te worden bepaald. De fotocycloadditie reactie van α -chloor-2-vinylstilbeen (5) bij 360 nm blijkt de benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 vorming te zijn en komt dus overeen met de fotoreactie van α -fenyl-2-vinylstilbeen (zie hoofdstuk I). Bij 300 nm blijkt de snelheid van deze reactie overtroffen te worden door de dissociatiesnelheid van de C-Cl band voor zowel 5, 10 als 17. De benzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 vorming blijkt echter vele malen sneller dan de dissociatiesnelheid voor 13.

Naar alle waarschijnlijkheid moeten deze reactiesnelheden gerelateerd worden aan de mate van verstoring van het stilbeengedeelte uit het platte vlak en de daarbij behorende reactieve conformaties. Duidelijk is dat α - en β -chloor-2-vinylstilbeen en in mindere mate 2-(β -chloorvinyl)-stilbeen deze verstoring zullen vertonen. Daarentegen zal 2-(α -chloorvinyl)-stilbeen qua conformatie sterk op 2-vinylstilbeen lijken en gezien de snelheid van fotocyclisering in de reactieve conformatie een nog betere oriëntatie van vinylgroep t.o.v. de stilbeenband genieten dan 2-vinyl-

II.7 EXPERIMENTEEL GEDEELTE

II.7.1 Algemene gegevens

De spectroscopische gegevens werden verkregen met een Varian MAT SM 2B of een Finnigan 2200 massaspectrometer, een Cary 15 UV of Perkin Elmer 555 spectrofotometer, een Bruker WH-90 NMR spectrometer en een Varian T60 spectrometer.

Afkortingen gebruikt voor de registratie van de spectroscopische gegevens:

- a. NMR gegevens: de δ -waarden van de "shifts" zijn uitgedrukt in ppm, s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, v = van, aromH = aromatische protonen.
- b. UV gegevens: golflengte λ uitgedrukt in nm, max = absorptie-maximum, min = absorptie-minimum, s = schouder.
- c. Massagegevens: theor = berekende massa.

Smeltpunten werden bepaald op een Leitz smeltpuntmicroscop en zijn ongecorrigeerd. De elementair analyses van de nieuwe verbindingen zijn in overeenstemming met de theoretische waarden.

Aluminiumoxyde (Baker) of silicagel (Merck 0,063 – 0,200 mm) en preparatieve dunnelaag chromatografie (DLC) werden gebruikt voor chromatografische scheidingen. Bij kolomchromatografie werd veelal gebruik gemaakt van een fractieverzamelaar.

Bestralingen werden uitgevoerd in een Rayonet RPR-100 of RPR-200 fotoreactor voorzien van 300 of 360 nm buizen of in een elektronisch integrerende actinometer, zoals ontwikkeld door Schaffner¹³. De anaerobe bestralingen werden uitgevoerd onder Argon atmosfeer. Argon werd via een BTS-katalysator van zuurstof en via verschillende droogtorens van water ontdaan.

II.7.2 Syntheses

Benzyl-2-tolylketon (1)

100 g (0,58 mol) benzylbromide opgelost in 100 ml diethylether werd druppelsgewijs toegevoegd aan 14 g (0,58 mol) magnesium in

100 ml ether. Na toevoeging van het bromide en 500 ml ether werd aan de afgekoelde oplossing 38 g (0,32 mol) 2-tolunitril druppelsgewijs toegevoegd¹⁴. Na 20 uur roeren werd het reactiemengsel uitgegoten in 400 ml gec. zoutzuur in 1000 g ijs. Na koken van dit mengsel scheidde zich een olie af, die van de waterlaag werd gescheiden door extractie met ether. De etherlaag werd gedroogd, vervolgens werd het oplosmiddel afgedampt en het ruwe produkt werd gechromatografeerd over silicagel met een (10:1) hexaan-chloroform mengsel om 1,2-di(2-tolyl)ethaan te scheiden van benzyl-2-tolylketon (1). Opbrengst 46 g (67%).

¹H-NMR (CCl₄) δ (TMS): 2,33 (s, CH₃) 3H; 3,93 (s, CH₂) 2H; 6,87-7,20 en 7,33-7,50 (m, arom H) 9H.

α-chloor-2-methylstilbeen (2)

46 g (0,22 mol) benzyl-2-tolylketon (1) werd toegevoegd aan 46 g (0,2 mol) PCl₅ opgelost in 200 ml benzeen¹⁵. Na 20 uur roeren bij 60-70°C werd het reactiemengsel uitgegoten in water. De waterlaag werd geëxtraheerd met benzeen. De benzeenlaag werd gescheiden en gedroogd met MgSO₄. Na filtratie en afdampen van het oplosmiddel werd het residu gechromatografeerd over silicagel met hexaan. Er werd 46 g (92%) van een mengsel van *cis*- en *trans*-α-chloor-2-methylstilbeen (2) (1:5) verkregen als kleurloze olie. De isomeren zijn na herhaalde chromatografie gescheiden.

trans-2: ¹H-NMR (CCl₄) δ (TMS): 2,38 (s, CH₃) 3H; 6,48 (s, H_β) 1H; 6,77-7,30 en 7,48-7,87 (m, arom H) 9H.

cis-2: ¹H-NMR (CCl₄) δ (TMS): 2,20 (s, CH₃) 3H; 6,80-7,67 (m, H_β + arom H) 10H.

α-chloor-2-broommethylstilbeen (3)

41 g (0,18 mol) α-chloor-2-methylstilbeen (2) werd opgelost in 250 ml CCl₄ en 32 g (0,18 mol) N-broomsuccinimide (NBS) werd toegevoegd. Na 4½ uur refluxen onder bestraling met een IR-250W Philips-lamp was de reactie voltooid. Het oplosmiddel werd afgedampt en 53 g (96%) gele olie bleef achter. De olie bestond uit twee isomeren *cis*- en *trans*-α-chloor-2-broommethylstilbeen (3).

¹H-NMR (CCl₄) δ (TMS): 4,50 (s, CH₂ *trans*); 4,37 (s, CH₂ *cis*); 6,73 (s, H_β); 6,50-7,70 (m, arom H *cis* en *trans* + H_β).

α -chlor-2-vinylstilbeen (5) (trans)

53 g (0,17 mol) α -chlor-2-broommethylstilbeen (3) werd gedurende 20 uur geroerd met 45 g (0,17 mol) trifenylfosfine opgelost in chloroform. Het reactiemengsel werd uitgegoten in ether en 60 g (61%) fosfoniumzout (4) sloeg neer als een witte vaste stof. 30 g (0,06 mol) van dit fosfoniumzout (4) werd aan 10 ml methanol toegevoegd. Vervolgens werd 3,5 g (0,06 mol) natriummethanolaat en 100 ml formaldehyde-ethanol oplossing (7%) aan deze oplossing toegevoegd, waarop een roodbruin reactiemengsel ontstond, dat gedurende 20 uur werd geroerd. Na afdampen van de alcoholen werd water toegevoegd. De waterlaag werd driemaal geëxtraheerd met chloroform. De gecombineerde chloroformlagen werden ingedampt en de resterende gele olie werd over silicagel met hexaan geëluëerd. 9,8 g (68%) *trans*- α -chlor-2-vinylstilbeen (5) samen met een kleine hoeveelheid (circa 5%) *cis*-isomeer werden uit het eluaat geïsoleerd.

trans-5 (smp 38-40°C): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 5,30 (dvd, H_2) 1H; 5,75 (dvd, H_1) 1H; 7,06 (dvd, H_3) 1H; 6,64 (s, H_β) 1H; 7,25-7,81 (m, arom H) 9H; $J_{1,2}=1,2$; $J_{1,3}=17,3$; $J_{2,3}=10,8$ Hz; UV λ_{max} (hexaan) ($\log \epsilon$): 248 (4,35), 267 (4,20); λ_{min} : 227 (4,18); m/e: 242,240 (M^+ , 9%, 24%), 205 (100), 204 (32,5), 203 (30), 202 (33), 190 (11), 127 (18), 125 (31).

α -chlor-2-vinylstilbeen (5) (cis)

De *cis*-isomeer 5 werd verkregen door de *trans*-isomeer in hexaan 1-3½ uur te bestralen onder argon atmosfeer. Na chromatografie van het fotostationaire evenwichtsmengsel van isomeren over silicagel met hexaan werd in de laatste elutie-fracties de *cis*-isomeer gewonnen als een kleurloze olie.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 5,25 (dvd, H_2) 1H; 5,72 (dvd, H_1) 1H; 6,84 (dvd, H_3) 1H; 7,00 (s, H_β) 1H; 6,84-7,71 (m, arom H) 9H; $J_{1,2}=1,2$, $J_{1,3}=17,3$, $J_{2,3}=10,8$ Hz. UV λ_{max} (hexaan) ($\log \epsilon$): 301 (3,45) s, 284 (3,80) s, 251 (4,16), m/e: 242,240 (M^+ , 1,7%, 7%), 205 (100), 204 (39), 203 (52), 202 (57), 190 (37), 189 (27), 178 (41).

2-methylbenzylfenylketon (6)

40,8 g (0,22 mol) α -(2-xylyl)bromide werd druppelsgewijs toegevoegd aan 5,35 g (0,22 mol) magnesium in 100 ml ether. Na verbruik van het magnesium werd 14,5 g (0,14 mol) benzonitril druppels-

gewijs toegevoegd en het mengsel werd na 2 uur refluxen 15 uur geroerd. Het reactiemengsel werd uitgegoten over gec. zoutzuur en ijs en als hierboven beschreven voor 1 opgewerkt. Opbrengst 12,5 g (52,4%).

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) δ (TMS): 2,17 (s, CH_3) 3H; 4,08 (s, CH_2) 2H; 6,92-8,00 (m, arom H) 9H.

β -chloor-2-methylstilbeen (7)

10 g (0,05 mol) 2-methylbenzylfenylketon (6) werd opgelost in 100 ml benzeen samen met 10 g (0,05 mol) PCl_5 . Na 15 uur roeren bij 60°C werd het reactiemengsel opgewerkt als hierboven beschreven voor 2. Opbrengst 5 g (40%) mengsel *cis*- en *trans*-isomeer, die werden gescheiden door kolomchromatografie over aluminiumoxyde met hexaan als eluens.

trans-7: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) δ (TMS): 2,33 (s, CH_3) 3H; 7,00-7,88 (m, arom H + H_α) 10H.

cis-7: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) δ (TMS): 2,28 (s, CH_3) 3H; 6,66-7,12 (m, arom H + H_α) 10H.

β -chloor-2-vinylstilbeen (10)

1,0 g (0,005 mol) β -chloor-2-methylstilbeen (7) werd op de hierboven voor 5 beschreven manier met NBS en trifenylfosfine en tenslotte met formaldehyde en natriummethanolaat omgezet in 10. Na de gebruikelijke opwerkmethode werd 0,6 g (50%) *cis*- en *trans*- β -chloor-2-vinylstilbeen (10) verkregen en na herhaalde malen kolomchromatografie gescheiden.

cis-10: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 5,31 (dvd, H_2) 1H; 5,67 (dvd, H_1) 1H; 6,96 (dvd, H_3) 1H; 7,06 (s, H_α) 1H; 6,80-7,50 (m, arom H) 9H; $J_{1,2}=1,2$, $J_{2,3}=10,9$, $J_{1,3}=17,4$ Hz; UV λ_{max} (methanol) ($\log \epsilon$): 278 (3,98) s, 266 (4,09), 235 (4,27), m/e (*cis/trans* isomerenmengsel): 242,240 (M^+ , 9%, 24%), 205 (100), 204 (32,5), 203 (30), 202 (33), 190 (10), 127 (26), 125 (31).

trans-10: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 5,31 (dvd, H_2) 1H; 5,69 (dvd, H_1) 1H; 6,90 (dvd, H_3) 1H; 7,15 (s, H_α) 1H; 7,12-7,80 (m, arom H) 9H; J als boven; UV λ_{max} (methanol) ($\log \epsilon$): 277 (4,03), 250 (4,20), 220 (4,00).

α -chloor-2-methylstyreen (12)

Aan een oplossing van 12 g (0,09 mol) 2-methylacetofenon (11) in 100 ml benzeen werd 18,8 g (0,09 mol) PCl_5 toegevoegd. Het mengsel werd 15 uur bij 60°C geroerd en vervolgens afgekoeld en uitgetogen in water en op de eerder beschreven wijze opgewerkt. Opbrengst 9 g (66%) 12.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) δ (TMS): 2,35 (s, CH_3) 3H; 5,18 (d, H_1 of H_2) 1H; 5,48 (d, H_2 of H_1) 1H; 7,00 (m, arom H) 4H.

2-(α -chloorvinyl)stilbeen (13)

9 g (0,06 mol) 12 werd op boven beschreven wijze met NBS en trifenyfosfine omgezet in het fosfoniumzout. Opbrengst 20 g (70%) fosfoniumzout. Vervolgens werd dit met 4,25 g (0,04 mol) benzaldehyde op dezelfde wijze als beschreven voor 5 in reactie gebracht met het fosfoniumzout en opgewerkt. Opbrengst 5 g (60%) *cis*- en *trans*-2-(α -chloorvinyl)stilbeen (13).

cis-13 (olie): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 5,44 (d, H_2) 1H; 5,62 (d, H_1) 1H; 6,64 (breed s, $\text{H}_\alpha + \text{H}_\beta$) 2H; 6,94-7,46 (m, arom H) 9H, $J_{1,2}=1,5$ Hz, UV λ_{max} (hexaan) (log ϵ): 324 (3,32) s, 245 (4,13), 280 (3,97), m/e: 242,240 (M^+ , 7%, 21%), 205 (100).

trans-13 (olie): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 5,37 (d, H_2) 1H; 5,71 (d, H_1) 1H; 6,93 en 7,16 (AB, $\text{H}_\beta + \text{H}_\alpha$) 2H; 7,00-7,84 (m, arom H) 9H; $J_{1,2}=1,5$, $J_{\alpha,\beta}=16$ Hz, UV λ_{max} (hexaan) (log ϵ): 324 (3,90) s, 308 (4,22) s, 296 (4,27), 249 (2,99) s, 224 (4,01) s; m/e: 242,240 (M^+ , 8%, 24%), 205 (100).

2-broomstilbeen (15)

68 g (0,13 mol) 2-broombenzyltrifenyfosfoniumbromide, gesynthetiseerd uit 2-broomtolueen (14) met NBS en vervolgens behandeld met trifenyfosfine, werd toegevoegd aan 14 g (0,13 mol) benzaldehyde en 7 g (0,13 mol) natriummethanolaat, opgelost in 200 ml methanol. Na 16 uur roeren werd het reactiemengsel op de gebruikelijke manier opgewerkt en leverde 33 g (96%) *cis*- en *trans*-15.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 6,56 (s, $\text{H}_\alpha + \text{H}_\beta$ *cis*), 6,76-7,66 (m, overige H's).

2-styrylbenzaldehyde (16)

10 g (0,04 mol) 15 opgelost in THF reageerde met 3 g butyllithium. Vervolgens werd 3 g dimethylformamide druppelsgewijs toegevoegd. Na 3 uur roeren werd het mengsel uitgegoten over ijs en zoutzuur en met THF geëxtraheerd. Na afdampen van het oplosmiddel resteerde 2,2 g (27,5%) 2-styrylbenzaldehyde (16).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 6,53-8,13 (m, overige H's) 11H; 10,16 (s, H-C=O) 1H.

2-(β -chlorovinyl)stilbeen (17)

2,2 g (0,011 mol) 2-styrylbenzaldehyde (16) werd druppelsgewijs toegevoegd aan een rode oplossing van 3,6 g (0,011 mol) chloormethyltrifenylfosfoniumchloride en 4,7 g butyllithium in 50 ml THF. Na de gebruikelijke opwerkmethode werd 1,1 g (42%)

2-(β -chlorovinyl)stilbeen (17) verkregen als een mengsel van vier isomeren, als een kleurloze olie.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 6,17-7,72 (m, alle H's); UV λ_{max} (methanol) (log ϵ): continue stijging tussen 300 en 200 nm; m/e: 242, 240 (M^+ , 10%, 31%), 205 (100%).

2-vinyltolaan (19)

Verbinding 5 of 10 werd opgelost in toluen gedurende 16 uur gerefluxt met 2 equiv. kaliumtert.butylaat. Nadat de oplossing was afgekoeld, werd water toegevoegd en werd de waterlaag geëxtraheerd met toluen. Na verwijdering van het oplosmiddel werd het residu via kolomchromatografie over silicagel met hexaan geëluëerd. In 90% opbrengst werd 19 verkregen als een kleurloze olie.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 5,37 (dvd, H_2) 1H; 5,84 (dvd, H_1) 1H; 7,15-7,68 (m, arom H) 10H; $J_{1,2}=1,2$, $J_{1,3}=17,0$, $J_{2,3}=10,5$ Hz; UV λ_{max} (methanol) (log ϵ): 308 (4,11), 296 (4,16)s, 290 (4,24), 282 (4,17) s, 275 (4,13) s, 244 (4,28) s, 239 (4,28); m/e: 204 (M^+ , 100%), 203 (82), 202 (65).

2-ethynylstilbeen 25 (*cis* en *trans*)

Op dezelfde wijze als beschreven voor 19 werd 25 verkregen. Na kolomchromatografie werd allereerst de *cis*-isomeer en vervolgens de *trans*-isomeer verkregen.

cis-25 (kleurloze olie): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 3,30 (s, $\text{H}_{\text{acetyleen}}$) 1H; 6,69 en 6,83 (twee d, $\text{H}_\alpha, \text{H}_\beta$) 2H; 7,00-7,99 (m, arom H) 9H; $J_{\alpha, \beta} = 12,0$ Hz; UV λ_{max} (methanol) ($\log \epsilon$): 286 (3,64), 253 (4,09) s, 242 (4,18); m/e (isomerenmengsel): 204 (M^+ , 100%), 203 (89), 202 (79).

trans-25 (kleurloze olie): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 3,39 (s, $\text{H}_{\text{acetyleen}}$) 1H; 7,08-8,00 (m, arom H, $\text{H}_\alpha + \text{H}_\beta$) 11H; UV λ_{max} (methanol) ($\log \epsilon$): 289 (4,26), 255 (4,12), 244 (4,15).

2-vinylfenylbenzylketon (22)

5 g (0,04 mol) 2-vinylbenzonitril, dat op de gebruikelijke manier vanuit 2-methylbenzonitril werd gesynthetiseerd door behandeling achtereenvolgens met NBS, trifenylfosfine en formaldehyde, werd opgelost in ether en toegedruppeld aan 30 g (0,2 mol) benzylmagnesiumchloride zoals beschreven voor 1. Na zuivering werd 5 g (50%) van een kristallijne vaste stof 22 verkregen, smp 136-137,5°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 4,26 (s, CH_2) 2H; 5,27 (dvd, H_2) 1H; 5,58 (dvd, H_1) 1H; 7,02 (dvd, H_3) 1H; 7,06-7,84 (m, arom H) 9H; $J_{1,2} = 1,2$, $J_{1,3} = 17,1$, $J_{2,3} = 10,8$ Hz.

α -methoxy-2-vinylstilbeen (26)

5 g (0,02 mol) 22 opgelost in 50 ml methanol en 20 ml trimethylorthoformiaat en een paar mg p-tolueensulfonzuur werden verhit tot 60°C gedurende 4 uur. Na indampen van het reactiemengsel werd het ruwe stilbeen gezuiverd via kolomchromatografie over silica-gel met een (10:1) hexaan-chloroform mengsel als eluens. Opbrengst 3 g (64%) *cis*- en *trans*-26. Scheiding van de isomeren werd verkregen over aluminiumoxyde.

cis-26 (kleurloze olie): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 3,78 (s, OCH_3) 3H; 5,20 (dvd, H_2) 1H; 5,71 (dvd, H_1) 1H; 5,94 (s, H_β) 1H; 6,56-7,77 (m, arom H + H_3) 10H; $J_{1,2} = 1,2$; $J_{1,3} = 17,4$; $J_{2,3} = 10,8$ Hz; UV λ_{max} (methanol) ($\log \epsilon$): 250 (4,12); m/e (isomerenmengsel): 236 (M^+ , 100%).

trans-26 (kleurloze olie): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 3,44 (s, OCH_3) 3H; 5,30 (dvd, H_2) 1H; 5,77 (dvd, H_1) 1H; 5,59 (s, H_β) 1H; 7,06 (s, H_3) 1H; 7,00-7,75 (m, arom H) 9H; J als boven; UV λ_{max} (methanol) ($\log \epsilon$): 284 (4,13), 250 (4,25).

II.7.3 Bestralingen

Alle chloor-2-vinylstilbenen die HCl-eliminatie ondergaan, vertonen een fotoproduct verdeling afhankelijk van de tijdsduur van bestraling, zoals wordt gedemonstreerd in fig. 2. De hierna beschreven bestralingsprocedures vormen daarom veelal een moment-opname.

α -chloor-2-vinylstilbeen (5) in ether

30 mg *trans*- α -chloor-2-vinylstilbeen (5) werd opgelost in 50 ml ether en verzadigd met argon. Bestraling bij 300 nm in een RPR-100-fotoreactor gedurende 25 uur resulteerde volgens het NMR spectrum van het residu na afdestilleren van het oplosmiddel in de vorming van 3% *trans*-(5), 7% *cis*-(5), 18% 2-vinyltolaan (19), 8% *exo*-5-fenylbenzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 (21), 20% 2-fenylnaftaleen (20) en 44% polymeer. Het residu werd gechromatografeerd op een kolom, gestapeld met aluminiumoxyde met hexaan als eluens. De fracties bevatten achtereenvolgens: *cis*-(5), *trans*-(5), 19, 20 en 21.

+

exo-5-fenylbenzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 (21)

De spectroscopische gegevens zijn in overeenstemming met de gerapporteerde waarden in de literatuur¹.

+

2-vinyltolaan (19) (kleurloze olie)

De spectroscopische gegevens zijn in overeenstemming met die van het hierboven beschreven gesynthetiseerde 19.

+

2-fenylnaftaleen (20)

¹H-NMR (CDCl₃) δ (TMS): 7,37-7,99 (m, arom H) 10H; 8,08 (s, H₁) 1H. Overige spectroscopische gegevens zijn in overeenstemming met die gerapporteerd in de literatuur: UV¹⁶, massa¹⁷.

α -chloor-2-vinylstilbeen (5) in methanol

Bestraling van 20 mg *trans*-5 opgelost in methanol, verzadigd met argon gedurende 10 uur bij 360 nm, gaf volgens het NMR-spectrum 29% 2-fenylnaftaleen (20), 21% *cis*-5 en 16% *trans*-5, 8% 2-vinyltolaan (19) en 8% 2-vinylfenylbenzylketon (22) en 18% polymeer

en ongeïdentificeerde produkten.

Dezelfde procedure echter in aanwezigheid van natriummethanolaat (1,5 equiv.) opgelost in methanol, leverde 20% 2-fenyl-naftaleen (20), 23% *cis*-5 en 17% *trans*-5, 8% 2-vinyltolaan (19) en 4% *cis*- α -methoxy-2-vinylstilbeen (26) en 1 % polymeer en ongeïdentificeerde fotoprodukten.

+

2-vinylfenylbenzylketon (22)

Deze verbinding bleek identiek met de onafhankelijk gesynthetiseerde verbinding, zoals hierboven beschreven.

+

cis- α -methoxy-2-vinylstilbeen (26)

Deze verbinding bleek identiek met de *cis*-isomeer uit de onafhankelijke synthese, zoals hierboven beschreven.

α -chloor-2-vinylstilbeen (5) in hexaan bij 360 nm

Een met argon ontluchte oplossing van 30 mg *trans*-5 in 50 ml hexaan werd in een pyrex buis gedurende 64 uur bestraald bij 360 nm. Na indampen van het oplosmiddel bleek het residu te bestaan uit 18% *cis*-5, 6% *trans*-5, 2% 2-vinyltolaan (19), 18% 2-fenyl-naftaleen (20), 3% *exo*-5-fenylbenzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 (21) en 4% (1:1) *endo*- en *exo*-6-fenyl-1-chloorbenzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 (23) en 49% polymeer. De fotoprodukten werden in deze volgorde via kolomchromatografie over silica met hexaan geïsoleerd. Scheiding van *endo*- en *exo*-39 werd niet volledig bereikt vanwege de zeer geringe hoeveelheid verbinding.

endo-39: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 2,60 (q, H_5) 1H; 2,60 (d, H_4^{endo}) 1H; 3,09 (d, H_6^{exo}) 1H; 3,28 (q, H_4^{exo}) 1H; 6,5-7,6 (m, arom H) 9H. Koppelingen zie tabel II.2.

exo-39: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 2,00 (d, H_3^{endo}) 1H; 2,60 (q, H_5) 1H; 3,05 (d, H_4^{endo}); 3,55 (q, H_4^{exo}) 1H; 6,5-7,6 (m, arom H) 9H. Koppelingen zie tabel II.2.

β -chloor-2-vinylstilbeen (10)

Deze verbinding opgelost in hexaan (10^{-3}M) werd onder argon atmosfeer bij 300 nm in een RPR-200 fotoreactor bestraald in 1 liter kwarts-buizen. Na een uur bestralen bleek 40% *cis*-10, 40% *trans*-10

10% 2-vinyltolaan (19), 2% 5-*exo*-fenylbenzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 (21) en 8% polymeer aanwezig te zijn in het reactiemengsel. Deze fotoproducten zijn identiek met die van 5 (in hexaan).

2-(α -chloorvinyl)stilbeen (13)

Bestraling van 50 mg 13 opgelost in 100 ml hexaan onder argon atmosfeer bij 300 nm gedurende 30 minuten gaf na de gebruikelijke opwerk methode ~30 mg (58%) *exo*-5-fenyl-1-chloorbenzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 (24) als een kleurloze olie, met de volgende spectrale gegevens:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 2,83 (dvd, $\text{H}_{6\text{endo}}$) 1H; 3,43 (dvd, $\text{H}_{6\text{exo}}$) 1H; 3,65 (d, H_4) 1H; 4,12 (d, H_5) 1H; 7,00-7,49 (m, arom H) 9H. Kopelingen zie tabel II.2. UV λ_{max} (hexaan) ($\log \epsilon$): 286,5 (2,75), 272 (2,77), 268,5 (2,82), 264 (2,85), 260 (3,00), 253,5 (3,08), 248 (3,03), 241 (2,96); m/e: 242,240 (M^+ , 16%, 63%), 205 (100).

2-(β -chloorvinyl)stilbeen (17)

30 mg 17 opgelost in 50 ml hexaan werd onder bovengenoemde condities bestraald bij 300 nm gedurende 1 uur. Na verwijdering van het oplosmiddel bleek het residu te bestaan uit 60% 17, 7%

cis-2-ethynylstilbeen (25), 3% *trans*-25, 11% 20 en polymeer.

Na de gebruikelijke kolomchromatografie over silicagel met hexaan werd achtereenvolgens 17, *cis*-25, *trans*-25 en 20 verkregen.

+

cis- en trans-2-ethynylstilbeen (25)

Deze fotoprodukten bleken identiek met het onafhankelijk gesynthetiseerde 25.

+

2-fenylnaftaleen (20)

Dit fotoprodukt bleek geheel identiek met o.a. een van de fotoprodukten van 5.

De relatieve quantumopbrengsten werden verkregen door bestraling van 50 ml oplossingen ($\sim 10^{-3}\text{M}$) van 5, 13, 17 en 18 onder argon atmosfeer in kwartsbuizen bij 300 nm in een RPR-100-fotoreactor gedurende 5 en 15 min. (zie tabel II.3 voor de percentages fotoproducten zoals deze uit de NMR-spectra werden bepaald).

gelijktijdige bestraling van de *cis*- en *trans*-isomeer van 2-(α -chloorvinyl)stilbeen (13)

Uit de UV-spectra van *cis*- en *trans*-isomeren kan afhankelijk van de bandbreedte, ongeveer 30 nm, van het excitatielicht de verhouding van de extinctie coëfficiënten ongeveer als 1:4 worden bepaald.

Bestraling bij 300 nm van *cis*- en *trans*-13 in dezelfde concentratie gedurende respectievelijk 60 en 15 sec. gaf een bijna even groot percentage (5%) 24 en een even groot percentage van de andere isomeer (1,5%) te zien.

Met behulp van een andere techniek, nl. door bestraling van met argon verzaadigde oplossingen van bekende UV-concentratie (10^{-5} M) in een fotoncounter, werd na absorptie van eenzelfde hoeveelheid fotonen bij 300 nm (bandbreedte 10 nm) de bestralingsduur en het omzettingpercentage gemeten. De verhouding van de bestralingstijden van *cis*- en *trans*-13 bleek ook 4:1 te zijn. Berekening van de percentages fotoproducten uit de UV-spectra met behulp van een computerprogramma, leverde een 2x zo grote omzetting vanuit de *trans*-isomeer 13 als vanuit de *cis*-isomeer 13. Deze uitkomsten van beide methoden zijn gemiddeld tot ongeveer 1½ maal zo snelle reactie vanuit de *trans*-isomeer als vanuit de *cis*-isomeer van 2-(α -chloorvinyl)stilbeen (13).

II.8 REFERENTIES

1. M. Sindler-Kulyk en W.H. Laarhoven, J. Amer. Chem. Soc. 100, 3819 (1978).
2. M. Sindler-Kulyk en W.H. Laarhoven, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 98, 187 (1978).
3. *ibid* 98, 452 (1978).
4. G. Rio en D. Masure, Bull. Chim. Soc. France 1971, 3232.
5. U.E. Matter, C. Pascual, E. Prietsch, A. Pross, W. Simon en S. Sternhell, Tetrahedron 25, 691 (1969); *ibid* 25, 2023 (1969).
6. S.W. Tobey, J. Org. Chem. 34, 1281 (1969).
7. a. H. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan 33, 389 (1960).
b. F. Heatley, M. Cox, A. Jonnes en B. Jacques, J. Chem. Soc. PII 1976, 510.
c. G. Favini, S. Trovato, A. Gamba, Theor. Chim. Acta 7, 305 (1967).

8. H. Güsten, L. Klasinc, V. Kramer en J. Marsel, Org. Mass Spectrom. 8, 323 (1974).
9. S.W. Benson in "Thermochemical Kinetics", Wiley, New York, 1968, p. 215.
10. B. Sket, M. Zupan en A. Polak, Tetrahedron Lett. 1976, 783; *ibid*, J. Chem. Soc. P.I 1979, 752; *ibid* Coll. Czech. Chem. Comm. 43, 3396 (1978); T. Suzuki, T. Sonoda, S. Kobayashi en H. Taniguchi, J.C.S. Chem. Comm. 1976, 180.
11. P.J. Kropp, G.S. Poindexter, N.J. Prenter en D.C. Hamilton, J. Amer. Chem. Soc. 98, 8135 (1976).
12. M.H.J. Wijnen, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4109 (1961); T. Fujimoto, A.M. Rennert en M.H.J. Wijnen, Ber. Deutsch. Buns. Ges. 74, 282 (1970).
13. W. Amrein, J. Gloor en K. Schaffner, Separatum of Chimia fasc.4, 28 (1974).
14. R. Otter en R.L. Shriner, J. Amer. Chem. Soc. 73, 887 (1951); P. Canonne, G.B. Foscolos en G. Lemay, Tetrahedron Lett. 1980, 155.
15. K. Nakasuji, S. Akiyama, K. Ahashi en M. Nakagawa, Bull. Chem. Soc. Japan 43, 3567 (1970).
16. R. Huisgen en H. Rist, Ann. 594, 137 (1955); M.J.S. Dewar en R. Dietz, J. Chem. Soc. 1959, 2728.
17. T. Ast, J.H. Beynon en R.G. Cooks, Org. Mass Spectrom. 6, 749 (1972).

[†] In de "Chemical Abstracts" is de naamgeving van *exo*- en *endo*-5-fenylbicyclo[2.1.1]hexeen-2 respectievelijk 2,3-dihydro-2-phenyl-(1 α ,2 α ,3 α)- en 2,3-dihydro-2-phenyl-(1 α ,2 β ,3 α)-1,3-methano-1H-indene en van *endo*- en *exo*-6-fenylbicyclo[3.1.0]hexeen-2 respectievelijk 1,1a,6,6a-tetrahydro-1-phenyl-(1 α ,1a α ,6a α)- en 1,1a,6,6a-tetrahydro-1-phenyl-(1 α ,1a β ,6a β)-cycloprop[a]indene.

FOTOCHEMIE VAN GESUBSTITUEERDE 1,2-DISTYRYLBENZENEN

III.1 INLEIDING

Uit het voorgaande hoofdstuk blijkt, dat de veronderstelling dat de positie van de substituent de structuur van het fotoproduct bepaalt, wordt ondersteund door de experimenten met de chloor-2-vinylstilbenen. De in het 2-vinylstilbeen molecuul gesubstitueerde volumineuze groep, die draaiing over de $C_{\alpha-\alpha}$ fenyl binding en de $C_{\beta-\beta}$ fenyl binding veroorzaakt, bepaalt waarschijnlijk de richting van het fotoproces. Zowel een [2+2]- als een [4+2]-cycloadditie worden waargenomen bij de gesubstitueerde 2-vinylstilbenen.

Een verbinding bestaande uit een 2-vinylstilbeen gedeelte en een α -gesubstitueerd 2-vinylstilbeen gedeelte zou zowel een [2+2]- als een [4+2]-cycloadditie kunnen vertonen. α -Gesubstitueerde 1,2-distyrylbenzenen voldoen aan dit model. Analyse van de fotochemie van deze verbinding kan leiden tot meer inzicht in deze cycloaddities.

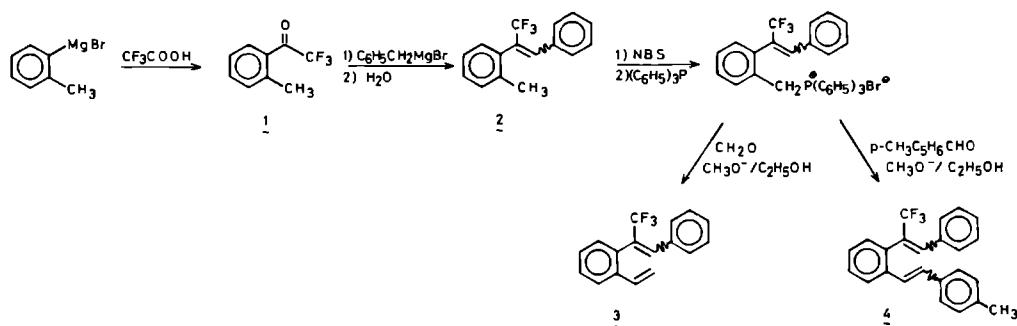
Ook kan aan deze moleculen worden bestudeerd of de fotoreactie wordt bepaald door excitatie van het gehele molecuul of door excitatie van een van de stilbeen gedeeltes als gevolg van de rotaties binnen het molecuul. Zoals in hoofdstuk I (schema I.8) reeds is vermeld, vormt 1,2-distyrylbenzeen zelf geen benzobicyclo[2.1.1]- of [3.1.0]hexeen-2 derivaten, maar naast dimeren slechts een spoor van een [2+2] kop-kop cycloadditie product¹.

Om na te gaan hoe de α -gesubstitueerde distyrylbenzenen zich gedragen zijn een vijftal distyrylbenzeen derivaten gesynthetiseerd, te weten: α -trifluormethyl-2-(4-methylstyryl)stilbeen (4), α -chloor-2-(4-methylstyryl)stilbeen (6), α -chloor-4'-methyl-2-styrylstilbeen (9), α -fenyl-2-styrylstilbeen (10) en β -cyaan-2-styrylstilbeen (13), samen met een aantal verbindingen, die dienen als vergelijkingsmateriaal, nl. α -trifluormethyl-2-vinylstilbeen (3), β -cyaan-2-vinylstilbeen (12) en 4'-methyl-2-vinylstilbeen (16).

III.2 SYNTHESE

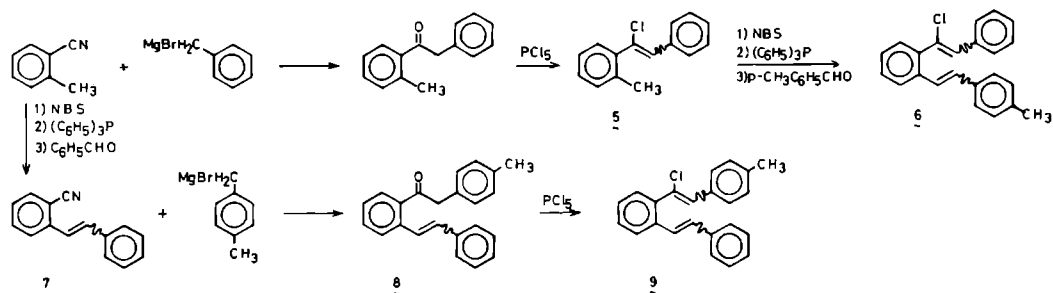
Alle verbindingen werden via bekende procedures bereid. In het experimenteel gedeelte worden deze syntheses meer gedetailleerd beschreven. De trifluormethylstilbenen 3 en 4 werden gesynthetiseerd, zoals weergegeven in schema III.1.

Schema III.1



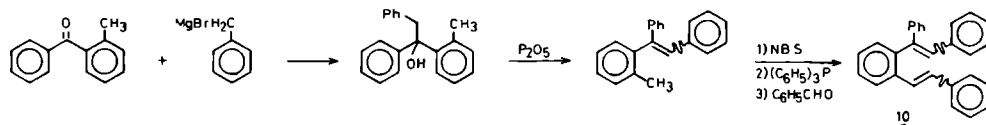
De twee α -chloordistyrylbenzenen 6 en 9 werden verkregen via een onderling vergelijkbare synthese (zie schema III.2).

Schema III.2

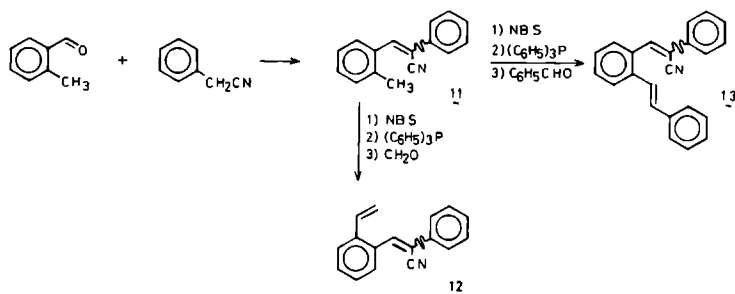


In schema III.3 en III.4 worden de syntheses van α -fenyl-2-styrylstilbeen (10) en twee β -cyaan-2-vinylstilbeen derivaten 12 en 13 beschreven.

Schema III.3

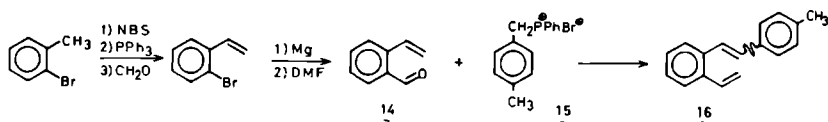


Schema III.4



Tenslotte werd 4'-methyl-2-vinylstilbeen (16) gesynthetiseerd uit vinylbenzaldehyde (14) en *p*-xylyltrifenylfosfoniumbromide (15), (zie schema III.5).

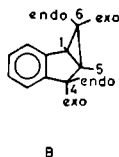
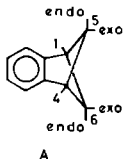
Schema III.5



III.3 BESTRALINGSPRODUCTEN

III.3.1 Algemeen

De structuurbepaling van de fotoproducten is voornamelijk gebaseerd op de interpretatie van de NMR-spectra. Op grond van de NMR-gegevens (vooral van het koppelingspatroon)^{1b} kan een [2+2] kop-kop cycloadditie product worden uitgesloten. Ook het ontbreken van stilbeen (en fenanthreen) als bestralingsproduct wijst hierop. Speciaal om de structuur van de benzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 derivaten (A) van die van de benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaten (B) te kunnen onderscheiden, werden de volgende argumenten gebruikt.



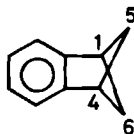
In het algemeen bevinden de "chemical shifts" van de protonen van de cyclopropaanring van B zich bij hoog veld ($\delta < 2,3$ ppm). De geminale koppelingsconstante (k.c.) $^2J_{5endo,5exo} = ^2J_{6endo,6exo}$ ($=5,5-6,5$ Hz) in A is vergelijkbaar met $^2J_{6endo,6exo}$ ($=4,0-4,5$ Hz) in B, maar veel kleiner dan $^2J_{4endo,4exo}$ ($=16,5-17,5$ Hz) in B. De vicinale koppelingsconstanten van de cyclopropaanring protonen in B liggen gewoonlijk binnen de waarden 8,0-9,0 Hz voor $^3J_{cis}$ en 3,0-4,0 Hz voor $^3J_{trans}$. In de verbindingen met structuur A zijn de vicinale koppelingsconstanten $^3J_{1,5endo} = ^3J_{4,5endo} = ^3J_{1,6endo} = ^3J_{4,6endo}$ gelijk of bijna gelijk aan nul. Bovendien zijn in A de long-range k.c., behalve $^4J_{5endo,6endo}$ ($=7,0-7,5$ Hz), ongeveer nul terwijl $^3J_{1,5exo} = ^3J_{1,6exo} = ^3J_{4,5exo} = ^3J_{4,6exo} = 2,5-3,0$ Hz. In B is $^3J_{4exo,5}$ ongeveer 6,0-7,0 Hz en $^3J_{4endo,5}$ doorgaans gelijk aan nul. Long-range koppelingsconstanten worden in deze structuur zelden waargenomen en zijn dus ongeveer gelijk aan nul.

In de tabellen III.1 en III.2 zijn de NMR-gegevens van de alifatische protonen van de benzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 en benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaten bijeengebracht. In het experimentele gedeelte worden alle gegevens vermeld. In vele gevallen werden de spectra geanalyseerd door spin-spin ontkoppeling en tickling. In een aantal gevallen werden de spectra gesimuleerd en geïnterpreteerd². Bovendien was in een aantal gevallen vergelijking met spectra van bekende verbindingen mogelijk.

III.3.2 Bestralingsproducten van 3 en 4

Bestraling van *trans*- α -trifluormethyl-2-vinylstilbeen (3) onder anaerobe omstandigheden bij 300 nm in hexaan gedurende een korte tijd resulteerde in een fotostationair evenwichtsmengsel van *cis*- en *trans*-3. Langere bestraling leidde tot een enkel product in 67% opbrengst, dat kon worden gezuiverd door kolom-

Tabel III.1: ^1H -NMR-"chemical shifts" (in ppm) en koppelingconstanten (in Hz) van gesubstitueerde 6-fenylbenzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 verbindingen gemeten in CDCl_3 voor de protonen H_1 - H_6 .

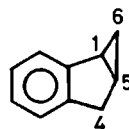


Verbinding						Chemical shift						Koppelingsconstante					
R_1	R_4	R_5 <i>exo</i>	R_5 <i>endo</i>	R_6 <i>exo</i>	R_6 <i>endo</i>	H_1	H_4	H_5 <i>endo</i>	H_5 <i>exo</i>	H_6 <i>endo</i>	H_6 <i>exo</i>	$\text{J}_{1,5}$ <i>exo</i>	$\text{J}_{1,6}$ <i>exo</i>	$\text{J}_{4,5}$ <i>exo</i>	$\text{J}_{4,6}$ <i>exo</i>	$\text{J}_{5\text{endo}, 6\text{endo}}$	$\text{J}_{6\text{endo}, 6\text{exo}}$
	H	Ph	H	H	H^b	3,44	3,44	3,95	-	2,40	3,14	-	2,5	-	2,5	7,5	6,3
	H	H	Ph	H	H^b	3,44	3,44	-	4,26	2,35	2,66	2,5	2,5	2,5	2,5	-	5,5
	Cl	Ph	H	H	H	-	3,65	4,12	-	2,83	3,43				3,0	6,9	6,0
<u>19</u>	Cl	MePh	H	H	Ph	-	4,04	4,15	-	-	4,95	-	-	-	3,0	-	-
<u>22</u>	Cl	Ph	H	H	MePh	-	4,05	4,17	-	-	4,90	-	-	-	3,0	-	-
<u>18</u>	CF_3	MePh	H	H	Ph	-	3,88	4,16	-	-	5,13	-	-	-	2,5	-	-

a: niet opgenomen koppelingconstanten zijn gelijk aan nul.

b: uit ref. 6

Tabel III.2: ^1H -NMR-"chemical shifts" (in ppm) en koppelingsconstanten (in Hz) van gesubstitueerde benzobicyclo [3.1.0]hexeen-2 verbindingen in CCl_4^{a} en CDCl_3^{b} voor de protonen H_1 - H_6 .



Verbinding						Chemical shift						Koppelingsconstante							
R_1	R_4	R_4	R_5	R_6	R_6		H_1	H_4	H_4	H_5	H_6	H_6	$\text{J}_{1,5}$	$\text{J}_{1,6}$	$\text{J}_{1,6}$	$\text{J}_{4\text{endo},4\text{exo}}$	$\text{J}_{4\text{exo},5}$	$\text{J}_{5,6}$	$\text{J}_{5,6}$
	<i>endo</i>	<i>exo</i>		<i>endo</i>	<i>exo</i>		<i>endo</i>	<i>exo</i>	<i>exo</i>	<i>endo</i>	<i>exo</i>	<i>exo</i>	<i>endo</i>	<i>endo</i>	<i>exo</i>			<i>endo</i>	<i>exo</i>
	H	H	H	H	Ph^{c}	a	2,58	3,05	3,30	2,10	1,42	-	6,0	3,0	-	17,0	6,0	3,0	-
	H	H	H	H	Ph	H^{c}	2,92	2,70	3,12	2,26	-	2,46	6,0	-	8,0	17,0	6,0	-	8,0
	Cl	H	H	H	H	Ph	b	-	3,05	3,55	2,60	2,00	-	-	-	16,5	6,0	5,0	
	Cl	H	H	H	Ph	H	b	-	2,62	3,28	2,60	-	3,09	-	-	17,0	6,0	-	8,0
17	CF_3	H	H	H	H	Ph	b	-	3,04	3,62	2,86	2,19	-	-	-	17,1	6,3	5,7	
17	CF_3	H	H	H	Ph	H	b	-	2,77	3,25	2,61	-	3,03	-	-	17,5	6,7	-	9,3
	Ph	H	H	H	H	Ph^{d}	a	-	3,24	3,59	2,61	1,93	-	-	-	17,0	6,0	4,0	-
	Ph	H	H	H	Ph	H^{d}	a	-	2,77	3,31	2,35	-	3,05	-	-	17,5	6,5	-	8,5
	H	Ph	H	Ph	H	CH_3^{d}	a	2,35	-	4,70	-	1,15	-	-	3,25	-	-	-	-
	H	H	Ph	Ph	CH_3	H^{d}	a	3,02	4,33	-	-	-	1,57	-	-	8,25	-	-	-
23	Ph	H	Ph	H	Ph	H	b	-	4,33	-	2,82	-	3,51	-	-	-	-	-	8,0

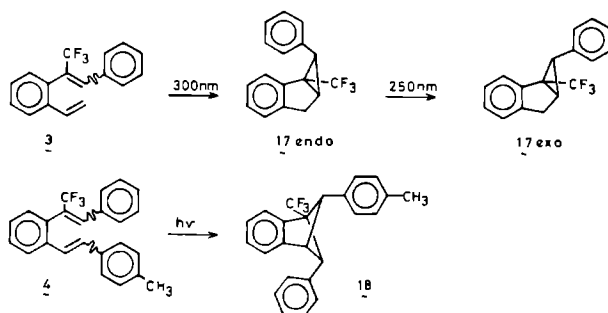
c: uit ref. 6

d: uit ref. 7

chromatografie. De structuur van deze verbinding kon worden geïdentificeerd als *endo*-6-fenyl-1-trifluormethylbicyclo[3.1.0]hexeen-2 (endo-17) (zie schema III.6).

De toekenning van deze structuur werd als volgt gedaan. Een koppelingsconstante van 17,5 Hz wijst op de geminale k.c. van de C₄-protonen in bicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaten (structuur B). De afwezigheid van een k.c. van 3,0-4,5 Hz stelt niet alleen de afwezigheid vast van een *exo*-6-fenylbicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaat maar ook van een derivaat, waarin op de C₆-positie zowel een *endo*- als een *exo*-proton aanwezig zijn. De aanwezigheid van slechts één k.c. van 9,3 Hz beperkt in principe de toekenning tot één van de volgende drie verschillend gesubstitueerde bicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaten, nl. die met twee substituenten op C₁ en C₆ of C₅ en C₆ of beide op C₆. De aanwezigheid van een derde k.c. in de orde van grootte van $^3J_{4exo,5}$ nl. 6,7 Hz sluit substituenten op C₅ en C₆ uit. De mogelijkheid van de aanwezigheid van beide substituenten op positie C₆ wordt uitgesloten geacht vanwege het resultaat van het bestralingsexperiment met deze verbinding *endo*-17. Wanneer *endo*-17 onder anaerobe omstandigheden 3 uur wordt bestraald bij 250 nm ontstaat er een nieuw bicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaat. Deze verbinding (zie tabel III.2) vertoonde dezelfde k.c. als *endo*-17 met uitzondering van die van 9,3 Hz. In plaats daarvan werd een k.c. gevonden van 5,7 Hz, hetgeen duidt op een $^3J_{trans}$ van een cyclopropanring. Het foto-product kan daarom worden geïdentificeerd als een isomerisatieproduct van *endo*-17: namelijk *exo*-17.

Schema III.6



De in 17 (schema III.6) op de C₆-positie geplaatste fenylgroep en diens gevolgde de toekenning van de CF₃-groep op de C₁-positie is gebaseerd op het feit, dat de "shift" van H_{6_{exo}} en H_{6_{endo}} sterk overeenkomen met die van de C₆-protonen in andere benzobicyclo [3.1.0]hexeen-2 derivaten (zie tabel III.2). Substituenten met een groot verschil in electronegativiteit zouden voor de C₆-protonen een groot onderling verschil in "shift" veroorzaken, zoals bijv. uit de "Shoolery rules" valt af te leiden.

De toekenning van deze structuren zijn in overeenstemming met de argumenten, die werden gebruikt voor de structuurbepaling van de *endo*- en *exo*-6-fenyl-1-chloorbenzobicyclo[3.1.0]hexenen in hoofdstuk II.

Onder dezelfde omstandigheden als voor 3 werd een isomerenmengsel van α -trifluormethyl-2-(4-methylstyryl)stilbeen(4) omgezet in *exo*-5-*p*-tolyl-*endo*-6-fenyl-1-trifluor methylbenzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 (18) in 60% opbrengst (zie schema III.6). De toekenning van structuur A aan het fotoproduct 18 is op grond van de herkenning van de als enige aanwezige k.c. (2,5 Hz), in het NMR-spectrum, als de $^3J_{4,6exo} (= ^3J_{4,5exo})$ van een benzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 derivaat. Een tweede argument wordt gevonden in de zich bij relatief laag veld bevindende alifatische protonen, resp.: 3,88; 4,16 en 5,13 ppm.

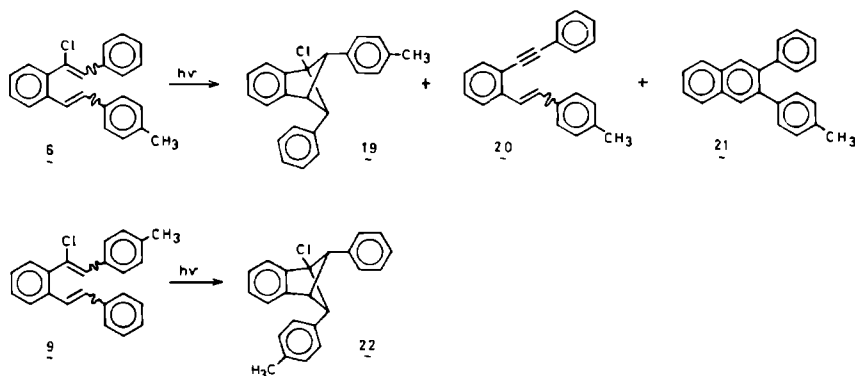
Zoals hierboven werd aangevoerd, wordt ook hier op grond van de "Shoolery rules" de CF₃-substituent niet op C₅ of C₆ aanwezig geacht. In een serie van dergelijke derivaten zouden in afhankelijkheid van de electronegativiteit van de substituent de "shifts" van proton H₅ of H₆ onderling zeer afwijken, hetgeen niet het geval blijkt (zie tabel III.1). Omdat er in het NMR-spectrum maar één k.c. wordt waargenomen is het mogelijk de positie van de C₅- en C₆-substituent vast te stellen. De aanwezigheid van één proton op C₅ (of C₆) in *exo*-orientatie heeft tot gevolg dat het proton op C₆ (of C₅) in *endo*-positie aanwezig moet zijn. De beide fenylgroepen bevinden zich diens gevolgde ook in een *endo-exo* orientatie. Deze configuratie wordt in verschillende benzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 derivaten gevonden (zie hoofdstuk I). De positie van de tolylgroep wordt bepaald door vergelijking van de waargenomen "shift" van 2,32 ppm van de methylgroep met die van de methylgroep

van toluene (2,30 ppm). Deze grote overeenkomst wijst op een CH₃-positie aan de *exo*-fenylgroep. Aanwezig in de *endo*-fenylgroep zou de methylgroep een duidelijke afscherming ondergaan van de benzogroep (vergelijk de spectra van 19 en 22).

III.3.3 Bestralingsproducten van 6 en 9

De verbindingen 6 en 9, die beide een chloor substituent bevatten, vertonen opmerkelijke verschillen in hun fotochemisch gedrag. Behalve foto-isomerisatie vertoonde α -chloor-2-(4-methylstyryl)stilbeene (6) onder boven beschreven omstandigheden bij 300 nm (en bij 360 nm) een omzetting tot drie fotoproducten 19, 20 en 21 (zie schema III.7), die konden worden gescheiden via kolomchromatografie over silicagel. Daarentegen gaf 9 onder dezelfde omstandigheden slechts één product 22.

Schema III.7



De toekenning van de A structuur aan de fotoproducten 19 en 22 is gebaseerd op dezelfde argumenten als die gebruikt voor 18. Ook hier worden voor de drie alifatische protonen relatief laag veld signalen waargenomen en eveneens wordt een kleine k.c. van 3,0 Hz vastgesteld, zodat ook aan 19 en 22 de benzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 structuur wordt toegekend. Evenals beredeneerd voor 18 bevinden beide fenylgroepen in deze verbindingen zich ook in *endo-exo* orientatie. Echter een opvallend verschil wordt geconstateerd tussen de signalen van de methylgroep in 19 en 22, nl. 2,39 ppm

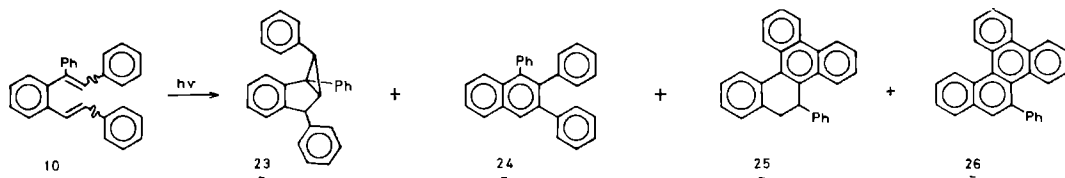
in 19 en 2,17 ppm in 22. De hoog veld "shift" van 0,13 ppm in 22 moet worden veroorzaakt door afscherming van de methylgroep aanwezig in de *endo*-fenyl substituent als gevolg van de positie onder de benzogroep (zie schema III.7).

De structuur van 21 werd vastgesteld door de gelijkvormigheid van het UV-spectrum met dat van naftaleen verbindingen. De toekenning van de proton signalen in het NMR-spectrum, dat uit vier groepen gescheiden multipletten van aromaat protonen bestaat, kan op grond van de symmetrie van het molecuul als volgt worden beschreven: H_1 en H_4 singlet bij 7,87; H_5 en H_8 multiplet bij 7,87; H_6 en H_7 multiplet bij 7,48 ppm, de fenyl substituenten: een singlet van 4 protonen bij 7,07 en een singlet van 5 protonen bij 7,24 ppm. Verbinding 20 werd vergeleken en identiek bevonden met het product verkregen uit 6 door HCl-eliminatie m.b.v. kalium-*t*-butylaat (zie hoofdstuk IV).

III.3.4 Bestralingsproducten van 10

Na bestraling van α -fenyldistyrylbenzeen (10) werd een mengsel van verschillende verbindingen verkregen. Voor scheiding werd kolomchromatografie, in enkele gevallen gevolgd door dunne laag chromatografie, gebruikt. De belangrijkste fotoproducten werden geïsoleerd en geïdentificeerd met behulp van hun spectroscopische eigenschappen (zie schema III.8).

Schema III.8

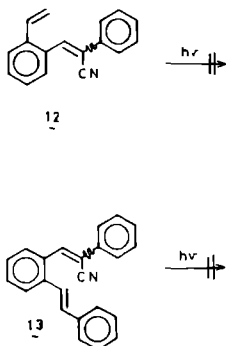


Analyse van de NMR-spectra leerde dat 25 en 26 fenanthreen derivaten moesten zijn vanwege de laag veld signalen bij \pm 8,5 ppm, karakteristiek voor baaiprotonen. Dit werd bevestigd door de UV-absorptie curve, die op die van fenanthreen derivaten lijkt. De structuur van 25 werd definitief vastgesteld door de grote overeenkomst van het NMR-spectrum met dat van 9,10-dihydrobenzo

[g]chryseen een fotoproduct van het overeenkomstige α -fenyl-2-vinylstilbeen (28)⁷ en die van 9-gesubstitueerde 9,10-dihydrofenanthrenen³. De structuur van 26 bleek overeenkomstig die van de authentieke verbinding⁴. Fotoproduct 24 vertoonde slechts aromatische signalen in het NMR-spectrum en het UV-spectrum bleek dat van een naftaleen verbinding te zijn. Bovendien bleek deze verbinding identiek met 1,2,3-trifenylnaftaleen, dat zowel wordt verkregen als enig fotoproduct van 1,2,3,4-tetrafenylbutadien als door behandeling met lithium van deze verbinding⁵. Verbinding 24 is derhalve een fotoproduct analoog met 1,2-difenylnaftaleen, dat als fotoproduct ontstaat uit α -fenyl-2-vinylstilbeen(28)⁷ (zie hoofdstuk I). Verbinding 23 bezit in het NMR-spectrum drie alifatische proton signalen, waarvan er twee gekoppeld zijn ($J=8,0$ Hz). Samen met de relatieve hoog veld "shift" van 2,82 ppm duidt dit op een benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaat. Een benzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 derivaat met drie substituenten laat geen hoog veld "shifts" toe bij een koppelingsconstante van 8,0 Hz. De voorgestelde structuur B met één fenylgroep in de 4-*exo*-positie, omdat $^3J_{4exo,5}$ niet wordt waargenomen en de tweede fenylgroep in de 6-*endo*-positie, zodat één J_{cis} resteert van 8,0 Hz, laat voor de derde fenylgroep twee mogelijkheden, nl. een C₁- of C₅-positie. De relatieve hoog veld "shift" van 2,82 ppm is meer in overeenstemming met H₅ dan met H₁ in een benzyliche positie, zodat de fenylgroep op C₁ aanwezig moet zijn. Deze toekenning is in overeenstemming met de structuren der bovenbeschreven benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaten (zie tabel III.2). Behalve de genoemde fotoproducten werd ook een kleine hoeveelheid materiaal met mogelijk ook een benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 structuur geïsoleerd. De hoeveelheid was echter te klein voor een goede analyse van de structuur.

III.3.5 Bestralingsproducten van 12 en 13

Bestraling van 12, evenals van 13, leidde slechts tot de instelling van een fotostationair evenwichtsmengsel van *cis/trans* isomeren. Er konden geen fotoproducten worden gedetecteerd als gevolg van cycliseringsreacties, zelfs niet na 80 uur bestralen (zie schema III.9).

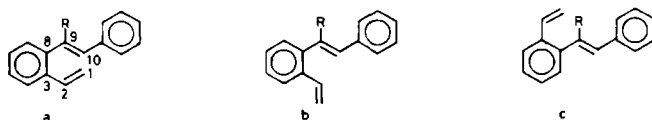


III.4 DISCUSSIE

Het meest opvallende resultaat van de in dit hoofdstuk beschreven experimenten is, dat de vijf distyrylbenzeen derivaten noch dimeren noch kop-kop [2+2]-cycloadditie producten geven, zoals voor 1,2-distyrylbenzeen (27) werd vastgesteld (zie hoofdstuk I). Zelfs het α -cyaan-2-styrylstilbeen, dat geen cycliseringsproducten of fotocycloadditie producten geeft, dimeriseert niet bij een concentratie meer dan honderd maal groter dan die van 27! Deze verschillen moeten worden veroorzaakt door de sterische invloed van de substituent, die zowel een vlakke *trans,trans* configuratie, geschikt voor dimerisatie van 27, als een conformatie, geschikt voor de kop-kop [2+2]-cycloadditie, verhindert. Uit de studie van het fotochemisch gedrag van 2-vinylstilbenen met enige torsie over de $C_{\alpha-\alpha}$ fenyl band, zoals bij 6-methyl-2-vinylstilbeen⁶, α -fenyl-2-vinylstilbeen (28)⁷ en α -chloor-2-vinylstilbeen (29), is het duidelijk geworden, dat dit type moleculen reageert tot benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaten. In overeenstemming met deze waarneming blijkt α -trifluormethyl-2-vinylstilbeen (3) bij bestraling omgezet te worden in *endo*-6-fenyl-1-trifluormethylbenzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 (17) via een [$\pi 4 + \pi 2$] cycloadditie reactie. Als gevolg van de introductie van deze CF_3 -substituent, die niet kan worden geëlimineerd, zoals chloor in α -chloor-2-vinylstilbeen, is 17 het enige fotoproduct. De argumenten, die de vorming van een benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2

derivaat en niet van een benzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 derivaat verklaren, zijn te vinden in deze sterische invloed van de substituent, waardoor de overlap tussen de orbitalen van C₁ en van C₉ (zie schema III.10) in conformatie a wordt verkleind ten gevolge van de torsie over de C_α-α fenyl band. Conformatie c wordt bovendien sterisch veel ongunstiger en een eventuele reactie hieruit sterk belemmerd.

Schema III.10

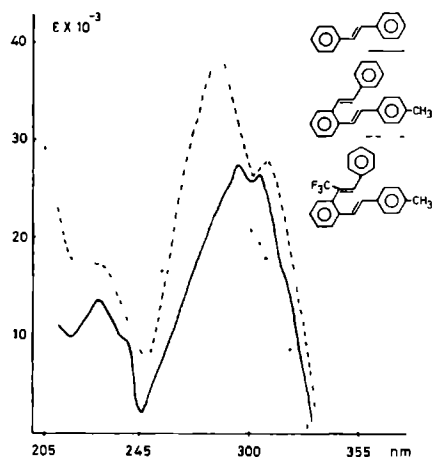


Hierdoor wordt de mogelijkheid van een [2+2]-cycloadditie tot een benzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 derivaat verminderd en neemt de mogelijkheid van een [4+2]-cycloadditie, tot een benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaat, die zal plaatsvinden vanuit conformatie b, toe. De elektronische invloed van de α-substituent (vergelijk 3, 28 en 29) blijkt geen verandering in de richting van de foto-reactie te veroorzaken.

De introductie van een α-substituent in 1,2-distyrylbenzenen verandert ten minste één stilbeen gedeelte vanuit sterisch en elektronisch oogpunt, terwijl het andere stilbeen gedeelte in optimale conjugatie zal blijven. De α-gesubstitueerde 1,2-distyrylbenzenen kunnen daarom wellicht beschreven worden als moleculen, die twee onafhankelijk absorberende maar formeel geconjugeerde chromoforen bezitten. Dit zou kunnen blijken uit de vergelijking van de UV-spectra van bijv. *trans-trans* 27 (of *trans-trans* 4'-methyl-1,2-distyrylbenzeen, zie fig. III.1), *trans-trans* 4 en *trans*-stilbeen (zie fig. III.1). *Trans-trans* 27 absorbeert bij langere golflengte dan *trans*-stilbeen, maar er is een tweede band bij 280 nm aanwezig. *Trans-trans* 4 absorbeert bij dezelfde golflengte als *trans*-stilbeen en bovendien bij 256 nm. Dit laatste absorptie maximum moet het gevolg zijn van een tweede chromofoor en kan zeer waarschijnlijk worden toegeschreven aan het styreen gedeelte (α-gesubstitueerde styrenen absorberen tussen 250-260 nm),

of aan een α -gesubstitueerde stilbeen chromofoor (absorptie rond 250 nm). In 27 is de conjugatie binnen het gehele molecuul tussen beide stilbeen chromoforen niet totaal verloren; in 4 is deze bijzonder zwak of afwezig.

Fig. III.1: UV-spectra van *trans*-stilbeen, 4'-methyl-1,2-distyrylbenzeen en α -trifluormethyl-2-(4-methylstyryl)stilbeen (4) in methanol

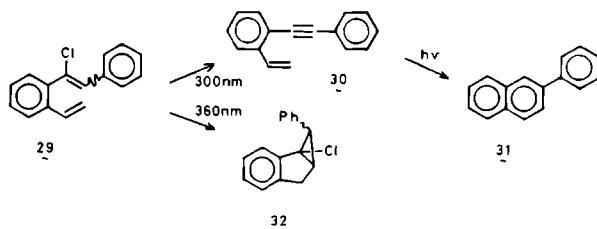


Bij excitatie van een dergelijk type verbinding wordt de laagst aangeslagen toestand bepaald door het chromofore gedeelte, dat de laagste excitatie energie heeft⁸; in dit geval het ongesubstitueerde *trans*-stilbeen gedeelte. Hoewel er in principe twee mogelijkheden zijn voor de vorming van een fotoproduct vanuit 4 nl. een benzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 derivaat door excitatie van het ongesubstitueerde stilbeen gedeelte en een benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaat door excitatie van het α -trifluormethylstilbeen gedeelte, zal daardoor alleen de eerstgenoemde mogelijkheid optreden. Dit is dan ook hetgeen voor *trans-trans* 4 kan worden verwacht. Voor verbinding 4 met de *cis*-configuratie van het ongesubstitueerde stilbeen gedeelte zullen de energieniveaus van de chromofore gedeelten veel minder verschillen. Afhankelijk van dit verschil zal alleen een benzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 derivaat of een mengsel van benzobicyclo[2.1.1]- en [3.1.0]hexeen-2 derivaten kunnen worden gevormd. In dit geval worden de relatieve snelheden van de cycloaddities van belang. Uit de vergelijking van de snel-

heden van productvorming van 3 en 16 (zie tabel III.3), blijkt dat 16 ongeveer 2,5 maal zo snel reageert als 3. Hierbij moet worden opgemerkt, dat een substituent op de C_α-positie van de vinylgroep een groot versnellend effect heeft op de benzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 vorming (vergelijk hoofdstuk II, 2-(α-chloorvinyl)stilbeen). Daarentegen komt een substituent op de C_β-positie van de vinylgroep de vorming van een benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 ten goede (vergelijk hoofdstuk I, 2-propenylstilbeen). Ook met deze laatste beschouwing is de vorming van uitsluitend fotoproduct 18 in overeenstemming (zie schema III.6).

Eenzelfde redenering toegepast op 9, echter rekening houdend met het feit dat in deze verbinding eerder sprake zal zijn van HCl-eliminatie dan benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 vorming (zie schema III.11), laat zien dat ook hier de vorming van het benzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 22 waarschijnlijker is. De snelle HCl-eliminatie reactie van α-chloorstilbenen wordt volledig gecompenseerd door de snellere [2+2]-cycloadditie van het 2-(α-chloorvinyl)stilbeen, wanneer beide chromofore gedeelten ongeveer gelijke excitatie energie bezitten (zie hoofdstuk II, tabel II.3).

Schema III.11



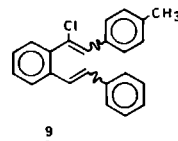
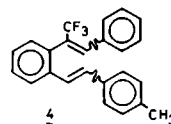
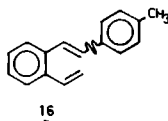
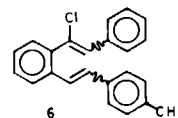
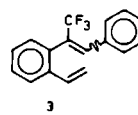
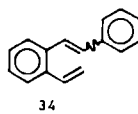
Gezien de fotoproducten ontstaan uit 6 (zie schema III.7) moet hier wel een fotoreactie vanuit het α-gesubstitueerde stilbeen gedeelte hebben plaatsgevonden. De fotoproducten 20 en 21 kunnen door analogie met het fotochemisch gedrag van α-chloor-2-vinylstilbeen worden verklaard (zie schema III.11 en III.12). Dit kanniet worden verklaard door een snellere HCl-eliminatie reactie of door een geheel andere ligging der energieniveaus van de formeel geconjugeerde chromoforen. Het ontstaan van fotoproducten vanuit beide chromofore gedeelten is in dit geval te wijten aan een vertraagde

Tabel III.3: Percentages fotoproduct na 3 uur bestralen onder argon atmosfeer bij 300 nm in 10^{-3} M hexaan-oplossingen in een RPR-100-fotoreactor onder gelijkblijvende omstandigheden.

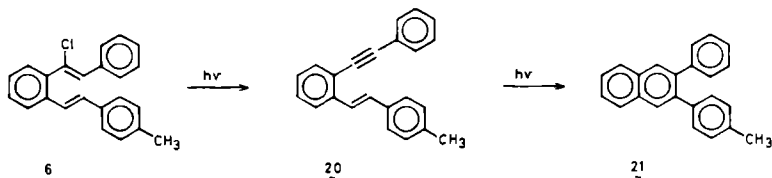
Verbinding	uitgangsstof		benzobicyclo	benzobicyclo	naftaleen	polymeer
	<i>cis</i>	<i>trans</i>	[2.1.1]hexeen-2	[3.1.0]hexeen-2		
<i>trans</i> - <u>34</u>	35	-	53	-	-	12
<i>trans</i> - <u>16</u>	59	8	25	-	-	8
<i>trans</i> - <u>3</u>	68	13	-	10	-	9
<u>4</u>		81	19	-	-	-
<u>6</u>		59 ^a	24 ^b	-	17	-
<u>9</u>		35	18 ^b	-	-	47

a: hoeveelheid tolaan derivaat 20 opgenomen in dit percentage

b: fotolabiele verbindingen bij 300 nm; hoeveelheid neemt af met de tijd!

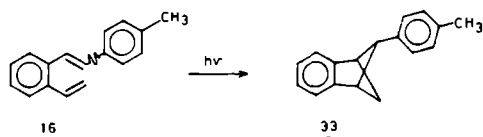


Schema III.12



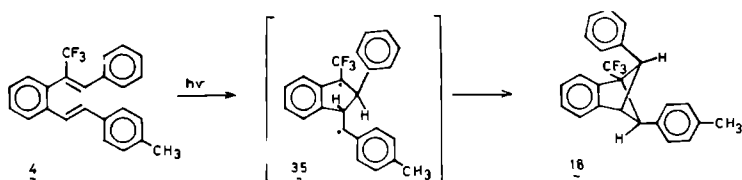
benzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 vorming als gevolg van de aanwezigheid van de *p*-CH₃-groep. Zoals uit een afzonderlijk experiment blijkt, is de cycloadditie snelheid van 4'-methyl-2-vinylstilbeen (16) ongeveer de helft van die van 34 (zie tabel III.3 en schema III.13).

Schema III.13



De stereospecifieke orientatie van de fenyl- en tolyl-groepen in 18, 19 en 22 kan nu als volgt worden verklaard. Aangenomen mag worden dat de benzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 vorming via een radicaal mechanisme verloopt, zoals voor 2-vinylstilbeen (34) werd bewezen⁶. Het α -gesubstitueerde stilbeen gedeelte van 4, 6 en 9 fungeert dan als het vinyl gedeelte van 34.

Schema III.14

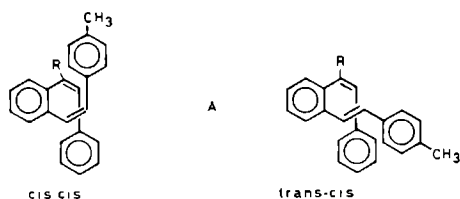


Het ongesubstitueerde stilbeen gedeelte zal derhalve het benzylicsch radicaal vormen, dat na sluiting van de tweede ring de *exo*-positie inneemt, zoals weergegeven in schema III.14 voor 4 via het intermediaire biradicaal 35 naar 18. De eerste ringsluiting moet

plaatsvinden vanuit een conformatie van 4, die leidt tot een biradicaal waarin de fenylgroep en de benzylgroep aan weerszijde van het vlak door de penteenring liggen.

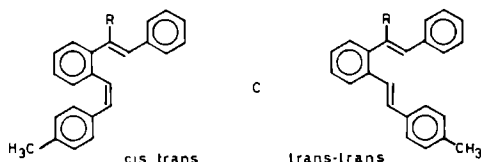
Theoretisch zijn er twaalf extreme conformaties van waaruit de cyclisering kan gebeuren. Met de bovengenoemde beperkingen blijven vier conformeren over, die als precursor kunnen optreden voor 18, 19 en 22. Dit zijn *cis*-styryl-*cis*- ω -R-styryl- en *trans*-styryl-*cis*- ω -R-styrylbenzeen in conformatie A (schema III.15).

Schema III.15



en *cis*-styryl-*trans*- ω -R-styryl- en *trans*-styryl-*trans*- ω -R-styrylbenzeen in conformatie C (zie schema III.16).

Schema III.16



Omdat in hoofdstuk II aangetoond is dat de [2+2]-cycloadditie van 2-(α -chlorovinyl)stilbeeen zowel vanuit de *trans*- als de *cis*-isomeer plaatsvindt, is het niet mogelijk om een van deze vier conformaties uit te sluiten als mogelijke precursor van de cycloadditie.

In tabel III.3 zijn de relatieve snelheden van de reacties onder gelijke omstandigheden weergegeven. Zowel $k_{[2.1.1]}$ als $k_{[3.1.0]}$ blijken langzamer dan die waargenomen voor de chloorstilbenen (hoofdstuk II).

Bij 300 nm blijken de verbindingen 19 en 22 fotolabiel te zijn en worden zij zeer langzaam omgezet in niet-geïdentificeerde producten.

Ook bij α -fenyl-1,2-distyrylbenzeen 10, zou op grond van een vergelijking van de reactiesnelheden van benzobicyclo[2.1.1]- en [3.1.0]hexeen-2 vorming en electrocycliseringsproduct vorming, verwacht worden, dat er alleen een benzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 derivaat wordt gevormd, zeker op grond van de zeer trage reactiesnelheden gevonden voor α -fenyl-2-vinylstilbeen (28)⁷. Uit de resultaten van de bestraling van 10 (schema III.8) blijkt, dat er echter in het geheel geen benzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 derivaat wordt gevormd. In dit geval kan daarom de beschouwing aan de hand van reactiesnelheden niet opgaan en moet de oorzaak gelegen zijn in een reactie vanuit het geëxciteerde trifenylstilbeen gedeelte. Uit het werk van Suzuki⁹ blijkt, dat de energie van trifenylethyleen inderdaad lager ligt dan die van *trans*- en *cis*-stilbeen. Het is daarom te verwachten dat de excitatie-energie aan het trifenylethyleen gedeelte wordt overgedragen. Daardoor zullen slechts producten worden verkregen die overeenkomen met die van α -fenyl-2-vinylstilbeen (28).

Het gebrek aan reactiviteit bij de cyaanverbinding 12 kan worden vergeleken met die van de 2',6'-digesubstitueerde 2-vinylstilbenen⁵. Ook in 12 kan de draaiing van de $C_{\beta}-\beta$ fenyl binding te groot zijn voor een gunstige overlap van de vereiste orbitalen voor een [2+2]- of [4+2]-cycloadditie. Misschien kan ook de elektronische invloed van de elektronen zuigende cyaan groep niet worden genegeerd. Het is opmerkelijk dat ook 13 niet fotocycliseert. Ook in dit geval kan de sterische hindering de reactie verhinderen, zoals voorgesteld kan worden aan de hand van modellen en de structuren in schema III.15 en III.16. Terwijl in 12 de cyaan substituent aanwezig is op een stilbeen band, kan 13 worden beschouwd als 2-vinylstilbeen met twee substituenten of de C_{β} -positie van de vinylgroep. Echter ook in deze beschouwing moet de sterische hindering dermate groot zijn dat er geen fotoreactie kan optreden. Dit laatste blijkt ook uit de fotostabiliteit van *trans*-2-(1-isobutenyl)stilbeen (36), dat zowel na korte als lange bestralingstijden geen andere fotoproducten geeft dan *cis-trans* isomeren.

III.5 CONCLUSIE

Concluderend kan worden gesteld, dat de invoering van een CF_3 - of een Cl-substituent op een ethyleen koolstofatoom van 1,2-distyrylbenzeen de conformatie zodanig beïnvloedt, dat een [2+2] kop-kop cycloadditie wordt verhinderd. De excitatie-energie wordt overgedragen aan de ongesubstitueerde *trans*-stilbeen chromofoor van het molecuul. De fotochemische reactie leidt dan tot de vorming van een biradicaal van waaruit het benzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 derivaat wordt gevormd. In dit derivaat correspondeert het α -gesubstitueerde stilbeen gedeelte met de *exo*-positie van de fenylgroep. Wanneer het ongesubstitueerde stilbeen gedeelte in de *cis*-configuratie verkeert, kunnen beide stilbeen gedeeltes worden geëxciteerd en de fotoproduct vorming hangt dan af van de snelheid van de verschillende fotoreacties. Voor 4 en 9 komt deze reactie dan overeen met die volgens de beschouwing van partiële chromoforen. Voor 6 moet ten gevolge van het aantreffen van het HCl-eliminatieproduct eveneens de onderlinge verhouding der reactiesnelheden mede in beschouwing worden genomen.

De invoering van een α -fenyl groep in 1,2-distyrylbenzeen veroorzaakt de overdracht van de excitatie-energie naar het gesubstitueerde stilbeen gedeelte: de trifenylethyleenchromofoor met als gevolg fotoproducten vergelijkbaar met die van α -fenyl-2-vinylstilbeen (28).

Een β -substituent verhindert elke fotoreactie (behalve isomerisatie) op grond van sterische hindering. De zeer kleine hoeveelheid cycloadditie product van 1,2-distyrylbenzeen (27) zelf kan nu worden verklaard door de aanwezigheid van een geheel ander chromofoor systeem in 27 vergeleken met de andere distyrylbenzenen. De hoge opbrengst aan dimeer zal dan een gevolg zijn van de hoge aggregatiegraad tussen de *trans-trans* isomeren van 27.

III.6 EXPERIMENTEEL GEDEELTE

Zie voor algemene gegevens hoofdstuk II.7.1

III.6.1 Syntheses

α -trifluormethyl-2-methylstilbeen (2)

17,5 g (0,05 mol) benzyltrifenylfosfoniumbromide en 9,5 g (0,05 mol) 2-methyltrifluoracetofenon (1) bereid volgens voor-

schrift¹⁰, werden opgelost in 200 ml methanol. Na toevoeging van 2,8 g (0,05 mol) natriummethanolaat werd de oplossing gedurende 20 uur gekookt. Na verwijdering van het oplosmiddel werd het residu opgelost in een mengsel (1:1) van chloroform en water. Na extractie en afscheiding van de chloroformlaag werd deze gedroogd op MgSO_4 . Het oplosmiddel werd afgedampt en het residu werd in hexaan gebracht. Het trifenylfosfineoxide werd als witte vaste stof afgefiltreerd en het filtraat werd gezuiverd via kolomchromatografie over silicagel met hexaan als eluens. De totale opbrengst aan *cis*- en *trans*- α -trifluormethyl-2-methylstilbeen (2) was 60%.

trans-2: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 2,39 (s, CH_3) 3H; 6,86 (s, H_β) 1H; 7,03-7,30 (m, arom H) 4H; 7,30-7,67 (m, arom H) 5H; UV λ_{max} (methanol) ($\log \epsilon$): 203 (4,52), 250 (4,30); m/e: 263 (40%), 262 (M^+ , 100%), 261 (12), 248 (19), 247 (58), 227 (34), 193 (64), 192 (14), 191 (16), 184 (36), 179 (24), 178 (71), 165 (11).

cis-2: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 2,13 (s, CH_3) 3H; 6,82-7,44 (m, arom H en H_β) 10H; UV λ_{max} (methanol) ($\log \epsilon$): 208 (4,59), 252 (4,09); m/e: 263 (36%), 262 (M^+ , 100), 261 (12), 247 (49), 227 (30), 193 (56), 192 (14), 191 (15), 184 (33), 179 (17), 178 (56), 172 (13), 165 (4).

α -trifluormethyl-2-vinylstilbeen (3)

Op de wijze beschreven in hoofdstuk II werd 2 omgezet in 3. Opbrengst van deze drie stappen is 67% 3 bestaande uit *cis*- en *trans*-isomeer.

trans-3 (kleurloze olie): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 5,26 (dvd, H_2) 1H; 5,70 (dvd, H_1) 1H; 6,84 (s, H_β) 1H; 6,88 (dvd, H_3) 1H; 7,16-7,70 (m, arom H) 9H; $J_{1,2}=1,2$ Hz, $J_{2,3}=10,8$ Hz, $J_{1,3}=17,2$ Hz; UV λ_{max} (methanol) ($\log \epsilon$): 290 (3,25)s, 246 (4,42); m/e (isomerenmengsel): 274 (M^+ , 6%), 205 (5), 101 (9), 91 (100), 77 (13).

cis-3 (kleurloze olie): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 5,12 (dvd, H_2) 1H; 5,62 (dvd, H_1) 1H; 6,75 (dvd, H_3) 1H; 6,82-7,75 (m, arom H en H_β) 10H; koppelingen als voor *trans*-3; UV λ_{max} (methanol) ($\log \epsilon$): 244 (4,32).

α -trifluormethyl-2-(4-methylstyryl)stilbeen (4)

Op dezelfde wijze als boven werd 4 gesynthetiseerd, echter in plaats van formaldehyde werd 4-methylbenzaldehyde gebruikt.

Opbrengst laatste stap 50% 4, bestaande uit *cis*- en *trans*-isomeren, die niet geheel konden worden gescheiden.

isomerenmengsel 4 (kleurloze olie): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 2,07 (singlets, CH_3) 3H; 6,75-7,70 (m, overige H) 16H; UV λ_{max} (methanol) : 324 (s), 314 (max.), 301 (max.), 255 (max.); m/e: 364 (M^+ , 100%), 295 (11), 274 (15), 273 (15); exacte massa: $364,311 \pm 0,003$ theor.: 364,313.

α -chloor-2-(4-methylstyryl)stilbeen (6)

Op dezelfde wijze als boven werd 6 gesynthetiseerd uit het fosfoniumzout van α -chloor-2-broommethylstilbeen (5) (zie hoofdstuk II) en 4-methylbenzaldehyde. Deze stap had een opbrengst van 88% 6 bestaande uit *cis*- en *trans*-isomeren, die niet volledig konden worden gescheiden.

isomerenmengsel 6 (kleurloze olie): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 2,24-2,32 (singlets, CH_3) 3H; 6,5-7,8 (m, overige H) 16H; UV λ_{max} (methanol): 300 (max.), 255 (max.); m/e: 332,330 (M^+ , 3%, 9%), 295 (50), 203 (41), 204 (61), 205 (37), 206 (36), 193 (37), 192 (94), 191 (100), 189 (57); exacte massa: $330,235 \pm 0,003$ theor.: 330,235.

2-cyaanstilbeen (7)

Volgens de in hoofdstuk II beschreven synthesevolgorde werd 2-toluenitril, na behandeling met achtereenvolgens NBS, trifenylfosfine en een Wittig reactie met benzaldehyde, omgezet in (7). Na destillatie (50-65 $^{\circ}$ /1-7 mmHg) werd 7 zuiver verkregen.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 6,70 (s, H_{α} en H_{β}) 2H; 7,06-7,73 (m, arom H) 9H.

2-stilbenyl-(4-methylstyryl)keton (8)

Verbinding 7 werd in een Grignard reactie met *p*-methylbenzylmagnesiumbromide, op de wijze zoals is beschreven voor het keton in de synthese van α -chloor-2-vinylstilbeen in hoofdstuk II, omgezet in 8.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) δ (TMS): 2,27 (s, CH_3) 3H; 2,77 (s, CH_2) 2H; 6,87 (breed s, arom H) 13H.

α -chlor-2-styryl-4'-methylstilbeen (9)

Op de wijze zoals beschreven in hoofdstuk II werd het keton 8 met PCl_5 omgezet in 9. Totale opbrengst 31% 9, bestaande uit *cis*- en *trans*-isomeren, tevens werd een klein percentage 1-chloor-2-p-tolyl-3-fenyl-naftaleen na kolomchromatografie over silicagel met hexaan als loopmiddel verkregen.

isomerenmengsel 9 (kleurloze olie): $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) δ (TMS): 2,1-2,3 (singlets, CH_3) 3H; 6,4-7,6 (m, overige H) 16H; UV λ_{max} (methanol): 306 (s), 254 (max.); m/e: 332, 330 (M^+ , 14%, 40%), 295 (100), 279 (20), 262 (16), 239 (38), 202 (27), 190 (54); exacte massa: 330,234 \pm 0,003 theor.: 330,235.

+

1-chloor-2-p-tolyl-3-fenyl-naftaleen

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 2,32 (s, CH_3) 3H; 7,05 (s, arom H) 4H; 7,13 (s, arom H) 5H; 7,51-7,96 (m, arom H naftaleen) 4H; 8,28-8,42 (m, arom H_8) 1H; UV λ_{max} (methanol): 298, 250, 238; m/e: 330, 328 (M^+ , 37%, 100%), 329 (28), 293 (17), 292 (19), 278 (35), 248 (28), 246 (28).

α -fenyl-2-styrylstilbeen (10)

Verbinding 10 werd gesynthetiseerd zoals beschreven⁷ voor α -fenyl-2-vinylstilbeen, echter in plaats van formaldehyde werd benzaldehyde in de Wittig reactie gebruikt. Opbrengst laatste stap 25% 10 bestaande uit *cis*- en *trans*-isomeren.

isomerenmengsel 10 (kleurloze olie): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 6,0-6,8 (m) en 6,3 (s) en 6,8-7,4 (m) 21H; 7,65-7,75 (m) 1H; UV λ_{max} (methanol): 294 (max.), 226 (max.); m/e: 358 (M^+ , 74%), 359 (22), 281 (20), 268 (62), 267 (100), 265 (62), 252 (34); exacte massa: 358,171 \pm 0,003 theor.: 358,172.

β -cyaan-2-methylstilbeen (11)

Deze verbinding werd volgens de methode van Wawzonek¹¹ gesynthetiseerd, echter in plaats van benzaldehyde werd 2-methylbenzaldehyde gebruikt. Opbrengst 75% 11, smt. 95,5-96,5°C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 2,36 (s, CH_3) 3H; 7,56 (s, H_α) 1H; 7,09-7,93 (m, arom H) 9H; UV λ_{max} (ethanol) (log ϵ): 306 (4,27), 226 (4,09); λ_{min} : 216 (4,01).

β -cyaan-2-vinylstilbeen (12)

Op de in hoofdstuk II beschreven wijze werd 11 omgezet in 12. Na behandeling van 11 achtereenvolgens met NBS, trifenylfosfine en formaldehyde in een Wittig reactie werd 12 verkregen. Opbrengst 72% 12 bestaande uit *cis*- en *trans*-isomeer.

cis-12 (kleurloze olie): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 5,40 (dvd, H_2) 1H; 5,65 (dvd, H_1) 1H; 6,85 (dvd, H_3) 1H; 6,95-7,90 (m, arom H en H_α) 10H; $J_{1,2}=1,2$ Hz, $J_{2,3}=10,8$ Hz, $J_{1,3}=17,1$ Hz;

+

trans-12 (smp. 57-59°C): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 5,44 (dvd, H_2) 1H; 5,62 (dvd, H_1) 1H; 6,91 (dvd, H_3) 1H; 7,82 (s, H_α) 1H; 7,31-8,01 (m, arom H) 9H; koppelingen als *cis*-12; UV λ_{max} (methanol) (log ϵ): 306 (4,26), 251 (4,17), 229 (4,21); λ_{min} : 272 (3,95), 244 (4,16), 215 (4,14).

m/e (isomerenmengsel): 231 (M^+ , 100%), 230 (56), 216 (10), 204 (14), 203 (21), 202 (22), 191 (6), 190 (6), 189 (5), 178 (6), 175 (5), 154 (12), 153 (19).

β -cyaan-2-styrylstilbeen (13)

Op de boven beschreven wijze werd 13 gesynthetiseerd, echter in plaats van formaldehyde werd benzaldehyde gebruikt. Opbrengst 54% 13 bestaande uit *cis*- en *trans*-isomeren.

isomerenmengsel 13 (kleurloze olie): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 6,67 (s), 6,53-7,78 (m), 7,84-8,10 (m); UV λ_{max} (methanol): 303 (max.), 276 (max.), 269 (max.); m/e: 307 (M^+ , 4%), 220 (4), 210 (32), 209 (64), 208 (65), 207 (57), 205 (35), 204 (100), 203 (60); exacte massa: 307,134 \pm 0,003 theor.: 307,136.

4'-methyl-2-vinylstilbeen (16)

44,5 g (0,1 mol) *p*-xylyltrifenylfosfoniumbromide werd opgelost in absolute ethanol. De oplossing werd geroerd en 1,1 equiv. natrium-methanolaat werd toegevoegd in kleine hoeveelheden. Na 15 min. roeren werd 13,3 g (0,1 mol) 2-vinylbenzaldehyde druppelsgewijs toegevoegd. Na 18 uur roeren werd het oplosmiddel afgedampt en werd het residu geëxtraheerd met een chloroform-water mengsel. Na afscheiding van de chloroformlaag werd de waterlaag nog twee maal met chloroform uitgeschud. De verzamelde chloroformlagen

werden ingedampt en het residu werd via kolomchromatografie gezuiverd. De isomeren werden vervolgens over aluminiumoxyde met hexaan als eluens gescheiden. Opbrengst 78% 16.

cis-16: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 2,24 (s, CH_3) 3H; 5,22 (dvd, H_2) 1H; 5,66 (dvd, H_1) 1H; 6,61 (breed s, $\text{H}_\alpha + \text{H}_\beta$) 2H; 6,95 (dvd, H_3) 1H; 6,70-7,60 (m, arom H) 8H; $J_{1,2}=1,5$ Hz, $J_{1,3}=17,6$ Hz, $J_{2,3}=10,9$ Hz; UV λ_{max} (methanol) (log ϵ): 294 (3,83)s, 274 (3,96)s, 250 (4,17), 237 (4,10)s.

trans-16 (kleurloze olie): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 2,30 (s, CH_3) 3H; 5,31 (dvd, H_2) 1H; 5,59 (dvd, H_1) 1H; 6,93 (d, H_β) 1H; 7,03 (dvd, H_3) 1H; 7,33 (d, H_α) 1H; 6,90-7,80 (m, arom H) 8H; UV λ_{max} (methanol) (log ϵ): 301 (4,30), 268 (3,85)s, 258 (4,17)s, 225 (4,12).

m/e (isomerenmengsel): 221 (36), 220 (M^+ , 100%), 219 (26), 215 (11), 206 (15), 205 (70), 204 (29), 203 (33), 202 (34), 189 (16), 178 (19), 129 (16), 128 (43), 119 (13), 115 (15).

2-(1-isobutenyl)stilbeen (36)

2-Styrylbenzaldehyde, gesynthetiseerd uit 2-broommethylstilbeen met nitropropan en natrium¹², werd met iso-propyltrifenylfosfoniumbromide in 27% opbrengst omgezet in *trans*-36.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 2,50 en 2,77 (2s, 2CH_3) 6H; 6,73 (m, H_3) 1H; 7,10-7,90 (m, overige H) 11H; UV λ_{max} (methanol) (log ϵ): 299 (4,34), 250 (4,11), 217 (4,23).

III.6.2 Bestralingen

α -trifluormethyl-2-vinylstilbeen (3)

Een oplossing (10^{-3} M) van 3 in hexaan werd ontlucht met argon en bestraald in een kwartsbuis bij 300 nm gedurende 25 uur. Na verwijdering van het oplosmiddel bleek 67% *endo*-6-fenyl-1-trifluormethylbenzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 (17) volgens het NMR-spectrum aanwezig te zijn. Zuivering van het residu via kolomchromatografie over silicagel met hexaan als loopmiddel leverde een kleurloze olie.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 2,61 (dvd, H_5) 1H; 2,77 (dvd, $\text{H}_{4\text{endo}}$) 1H; 3,03 (d, H_6) 1H; 3,25 (dvd, $\text{H}_{4\text{exo}}$) 1H; 6,60-7,80 (m, arom H) 9H; $J_{4\text{exo},5}=6,7$ Hz, $J_{4\text{exo},4\text{endo}}=17,5$ Hz, $J_{4\text{endo},5}=0$, $J_{5,6\text{exo}}=9,3$ Hz;

Na iteratie: 2,62 (m, H₅) 1H; 2,76 (m, H_{4endo}); 3,02 (m, H_{6exo}); 3,23 (m, H_{4exo}) 1H; J_{4endo,5}=1,5 Hz, J_{4exo,5}=6,5 Hz, J_{5,6exo}=9,6 Hz, J_{4exo,4endo}=-16,2 Hz, J_{4endo,6exo}=-0,3 Hz, J_{4exo,6exo}=1,5 Hz. UV λ_{max} (methanol) (log ε): 294 (2,74), 283 (2,79)s, 274 (3,13), 266 (3,15), 258 (3,21)s, 251 (3,37); m/e: 274 (M⁺, 6%), 205 (3), 118 (4), 105 (3), 91 (100).

endo-6-fenyl-1-trifluormethylbenzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 (17)

5 mg *endo-17* in 50 ml hexaan werd onder bovengenoemde omstandigheden bestraald gedurende 3 uur bij 254 nm. Behalve polymeer ontstond een *endo/exo-17* mengsel volgens het NMR-spectrum. Het *exo-17* werd niet geïsoleerd. Het NMR-spectrum voor de alifatische protonen is weergegeven in tabel III.2.

¹H-NMR (CDCl₃) δ (TMS): 2,19 (dvd, H₅) 1H; 2,86 (dvd, H_{6exo}) 1H; 3,04 (d, H_{4endo}) 1H; 3,62 (dvd, H_{4exo}) 1H; J_{4exo,4endo}=17,1 Hz, J_{5,6endo}=5,7 Hz, J_{4exo,5}=6,3 Hz.

Na iteratie: resp. 2,19; 2,87; 3,12 en 3,47 ppm; J_{5,4exo}=7,3 Hz, J_{5,4endo}=0,1 Hz; J_{5,6endo}=5,9 Hz, J_{4exo,4endo}=-17,4 Hz, J_{4exo,6endo}=1,9 Hz, J_{4endo,6endo}=0,9 Hz.

α-trifluormethyl-2-(4-methylstyryl)stilbeen (4)

600 mg 4 opgelost in 1,5 l hexaan werd onder argon atmosfeer in een kwartsbuis bij 300 nm gedurende 40 uur bestraald. Het NMR-spectrum toonde de aanwezigheid van 60% *exo-5-p-tolyl-endo-6-fenyl-1-trifluormethylbenzobicyclo[2.1.1]hexeen-2* (18). Na de gebruikelijke opwerkmethode werd 18 als kleurloze olie verkregen.

¹H-NMR (CDCl₃) δ (TMS): 2,32 (s, CH₃) 3H; 3,88 (d, H_{4endo}) 1H; 4,16 (s, H_{5endo}) 1H; 5,13 (d, H_{6exo}) 1H; 6,69-7,39 (m, arom H) 13H; UV λ_{max} (methanol) (log ε): 303 (2,82), 271 (3,19), 264 (3,34), 257 (3,36); m/e: 364 (M⁺, 2%), 349 (3), 295 (5), 273 (7), 181 (25), 105 (100); exacte massa: 364,312±0,003 theor.: 364,313.

α-chloor-2-(4-methylstyryl)stilbeen (6)

Bestraling van een 10⁻³ M oplossing van 6 in hexaan onder argon atmosfeer bij 300 nm gedurende 3 uur gaf de maximale opbrengst van 24% *exo-5-p-tolyl-endo-6-fenyl-1-chloorbenzobicyclo[2.1.1]hexeen-2* (19) en 2-(4-methylstyryl)tolaan (20), dat door scheiden

en zuiveren werd verrijkt en als zodanig herkend door vergelijking met het spectrum van het synthetisch verkregen 20 uit hoofdstuk IV. Na 8 uur bestralen bij 300 nm werd de maximale opbrengst van 35% 2-fenyl-3-*p*-tolyl-naftaleen (21) verkregen. Bij 360 nm na 26 uur de maximale opbrengst van 42% 19. Na de gebruikelijke opwerkmethode werd via dunne laag chromatografie 19 van 21 gescheiden.

Uit de eerste fracties werd 19 geïsoleerd, als kleurloze olie.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 2,39 (s, CH_3) 3H; 4,05 (d, H_4) 1H; 4,15 (s, $\text{H}_{5\text{endo}}$) 1H; 4,95 (d, $\text{H}_{6\text{exo}}$) 1H; 6,78-8,00 (m, arom H) 13H; $J_{4,6\text{exo}} = 3,0$ Hz; UV λ_{max} (methanol) ($\log \epsilon$): 273 (3,25), 266 (3,28), 258 (3,25), 254 (3,22)s; m/e: 332,330 (M^+ , 4%, 11%), 296 (16), 295 (50), 294 (16), 280 (7), 279 (10), 278 (9), 239 (12), 225 (11), 217 (10), 205 (39), 204 (61), 203 (36), 202 (35), 193 (38), 192 (94), 191 (100).

In de laatste fracties bevond zich 21: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 2,33 (s, CH_3) 3H; 7,07 (s, arom H van tolylgroep) 4H; 7,24 (s, arom H van fenylgroep) 5H; 7,48 (m, H_6 en H_7) 2H; 7,87 (s, H_1 en H_4) 2H; 7,87 (m, H_5 en H_8) 2H; UV λ_{max} (methanol) ($\log \epsilon$): 290 (4,14)s, 278 (4,34)s, 254 (4,83), 243 (4,75)s; m/e: 295 (43%), 294 (M^+ , 100), 293 (20), 279 (33), 278 (33), 212 (36), 192 (46), 191 (35); exacte massa: 294,142 \pm 0,003 theor.: 294,141.

α -chlor-4'-methyl-2-styrylstilbeen (9)

Bestraling van 25 mg 9 opgelost in 50 ml hexaan onder argon atmosfeer in een kwarsbuis bij 300 nm gedurende 6 uur leverde volgens het NMR-spectrum 21% *endo*-6-*p*-tolyl-*exo*-5-fenyl-1-chloorbenzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 (22) en ongeveer 50% polymeer naast ongeveer 29% uitgangsstof 9 (bij 360 nm na 43 uur 30% 22 en 70% polymeer). Na de gebruikelijke opwerkmethode werd 22 verkregen als kleurloze olie.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 2,17 (s, CH_3) 3H; 4,05 (d, H_4) 1H; 4,17 (s, $\text{H}_{5\text{endo}}$) 1H; 4,90 (d, $\text{H}_{6\text{exo}}$) 1H; 6,84 (s, arom H) 4H; 6,93-8,00 (m, arom H) 9H; UV λ_{max} (methanol) ($\log \epsilon$): 273 (3,24), 264 (3,30), 259 (3,29), 252 (3,27); m/e: 332,330 (M^+ , 2%, 6%), 296 (5), 295 (14), 272 (5), 239 (6), 219 (37), 218 (20), 217 (100); exacte massa: 330,235 \pm 0,003 theor.: 330,235.

Bestraling van 22 gedurende 5 uur bij 254 nm onder argon atmosfeer leidde volgens het NMR-spectrum tot verdwijning van 22.

α -feny1-2-styrylstilbeen (10)

Na 10 uur bestralen van een $1,5 \times 10^{-3}$ M oplossing van 10 in hexaan onder argon atmosfeer bij 360 nm wordt 10 omgezet in resp. $\pm 10\%$ 1,2,3-trifenylnaftaleen (24), $\pm 10\%$ 1,exo-4,endo-6-trifeny1benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 (23), $\pm 5\%$ 9-feny1benzo[g]chryseen (26), $\pm 15\%$ 9,10-dihydro-9-feny1benzo[g]chryseen (25), $\pm 5\%$ ongeïdentificeerd fenanthreen derivaat en $\pm 2\%$ ongeïdentificeerd benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaat en $\pm 53\%$ uitgangsstof en enig polymeer. Na de gebruikelijke opwerkmethode gaf kolomchromatografie de fotoproducten in de bovenstaande volgorde. De verschillende fracties werden geheel gescheiden via dunne laag chromatografie.

+

1,2,3-trifenylnaftaleen (24), smp. 153°C

Deze verbinding werd vergeleken met een authentieke verbinding en bezat in overeenstemming daarmee de volgende spectroscopische gegevens: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 6,66-7,25 (m, arom H fenyl) 15H; 7,25-7,66 (m, $\text{H}_5\text{-H}_7$) 3H; 7,87-7,96 (m en s, H_4 en H_8) 2H; UV λ_{max} (methanol) ($\log \epsilon$): 301 (3,76)s, 287,5 (3,96)s, 245 (4,30); λ_{min} : 228 (3,98); m/e: 356 (M^+ , 100%), 279 (23), 278 (18), 277 (12), 276 (13).

+

1,exo-4,endo-6-trifeny1benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 (23)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 2,82 (d, H_5); 3,51 (d, $\text{H}_{6\text{exo}}$) 1H; 4,33 (s, $\text{H}_{4\text{endo}}$) 1H; 6,84-7,63 (m, arom H) 19H; $J_{5,6\text{exo}} = 8,0$ Hz; UV λ_{max} (methanol) ($\log \epsilon$): 298 (3,03)s, 280 (3,27), 270 (3,32); m/e: 358 (M^+ , 20%), 280 (10), 269 (18), 268 (20), 267 (100), 252 (9), 202 (5), 192 (6), 167 (24).

+

ongeïdentificeerd benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 2,95-3,45 (m, $\text{H}_1\text{-H}_6$) 4H; 6,71-7,95 (m, arom H) 19H.

+

9-feny1benzo[g]chryseen (26), smp. 167°C

Deze verbinding werd vergeleken met een authentieke verbinding. De spectroscopische gegevens kwamen overeen met die gerapporteerd in de literatuur.³

+

9,10-dihydro-9-fenylbenzo[g]chryseen (25)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 3,12 (B van ABX, H_{10}) 1H; 3,51 (A van ABX, H_{10}) 1H; 4,91 (X van ABX, H_9) 1H; 6,80-8,00 (m, arom H) 15H; 8,53-8,82 (m, arom H) 2H; $J_{9,10} = 6,5$ Hz (geïtereerd 5,1), $J_{9,10} = 2,3$ Hz (geïtereerd 2,9), $J_{10,10} = 14,2$ Hz (geïtereerd 14,2); UV λ_{max} (methanol) ($\log \epsilon$): 330 (3,93), 317 (4,00), 305 (3,28)s, 279 (4,12), 268 (4,29), 260 (4,35), 251 (4,34), 243 (4,34); m/e: 358 (M^+ , 40), 267 (100%).

4'-methyl-2-vinylstilbeen (16)

Een $2 \cdot 10^{-3}$ M oplossing van 16 in methanol werd onder argon atmosfeer bestraald gedurende 9 uur bij 360 nm. De aanwezigheid van 52% *exo*-5-*p*-tolylbenzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 (33), alsmede 10% uitgangsstof, werd via het NMR-spectrum vastgesteld. Na de gebruikelijke opwerkmethode werd 33 gewonnen als een kleurloze olie.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 2,36 (s, CH_3) 3H; 2,39 (dvd, $\text{H}_{6\text{endo}}$) 1H; 3,14 (dvt, $\text{H}_{6\text{exo}}$) 1H; 3,40 (d, H_1 en H_4) 2H; 3,92 (d, H_5) 1H; 6,80-7,40 (m, arom H) 8H; $J_{1,6\text{exo}} = 2,5$ Hz, $J_{6\text{exo},6\text{endo}} = 6,3$ Hz, $J_{5\text{endo},6\text{endo}} = 7,5$ Hz; UV λ_{max} (methanol) ($\log \epsilon$): 273 (3,24), 265 (3,24), 259 (3,17), 252 (3,10)s, 220 (4,10); m/e: 220 (M^+ , 4%), 205 (2), 204 (2), 203 (2), 202 (1), 128 (6), 121 (2), 115 (5), 105 (100).

III.6.3 Gelijktijdige bestralingen

De percentages omzetting in de fotoproducten van 3, 4, 6, 9, 16 en 34, verkregen door bestraling gedurende 3 uur in hexaan oplossingen (1.4×10^{-3} mol) onder argon atmosfeer in 50 ml kwartsbuizen bij 300 nm in een RPR-100-fotoreactor, zijn bijeen gebracht in tabel III.3.

III.7 REFERENTIES

- 1a. E. Muller, H. Meier en M. Sauerbier, Chem. Ber. 103, 1356 (1970); W.H. Laarhoven en Th.J.H.M. Cuppen en R.J.F. Nivard, Tetrahedron 26, 1069 (1970); Th.E.M. van der Hark, P.T. Beurskens en W.H. Laarhoven, J. Cryst. Mol. Struct. 4, 227 (1974).
b. W.H. Laarhoven, Th.J.H.M. Cuppen, J. Chem. Soc. PI 1972, 2074.

2. LA0C00N 3 version van A.A. Botner-By en S.M. Castellano, voorzien van plotroutine door F.W. Pijpers en gewijzigd door J.W. Diesveld.
3. R.G. Harvey, P.P. Fu en P.W. Rabideau, J. Org. Chem. 41, 3722 (1976).
4. W.H. Laarhoven en Th.J.H.M. Cuppen, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 95, 165 (1976).
5. ongepubliceerd resultaat; zie ook: W. Schlenk en E. Bergmann, Ann. 463, 1 (1928).
6. M. Sindler-Kulyk en W.H. Laarhoven, J. Amer. Chem. Soc. 100, 3819 (1978).
7. M. Sindler-Kulyk en W.H. Laarhoven, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 98, 187 (1979).
8. N.J. Turro, Modern Molecular Photochemistry 1978, 340, The Benjamin/Cummings Publishing Co., Inc., California.
9. H. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan 33, 389 (1960).
10. K.T. Dishart en R. Levine, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2268 (1956).
11. S. Wawzonek en E.M. Sanolin, Org. Synthesis Coll.Vol. II, 715 (1965), 5th edition, Wiley, New York.
12. H.B. Hass en M.L. Bender, Organic Synthesis Coll. Vol. IV, 932 (1965), 5th edition, Wiley, New York.

FOTOCHEMIE VAN 2-VINYLTOLANEN EN 2-ETHYNYLSTILBEEN

IV.1 INLEIDING

Uit de twee voorgaande hoofdstukken blijkt, dat als gevolg van de foto-eliminatie van waterstofchloride uit α - en β -chloor-gesubstitueerde 2-vinylstilbenen 2-vinyltolanen ontstaan en uit 2-(β -chloorvinyl)stilbeen 2-ethynylstilbeen.

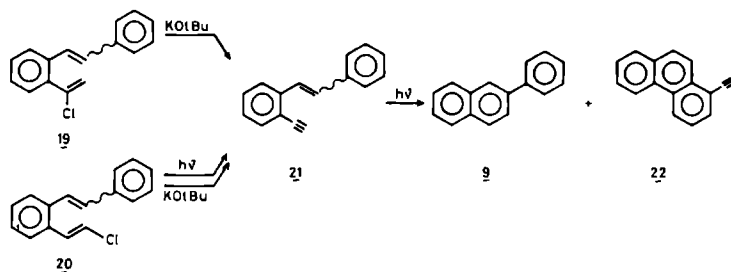
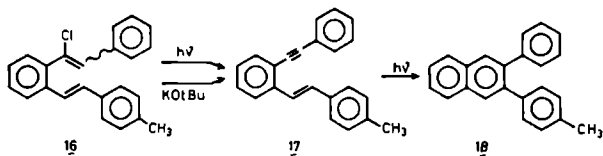
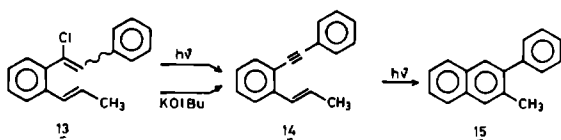
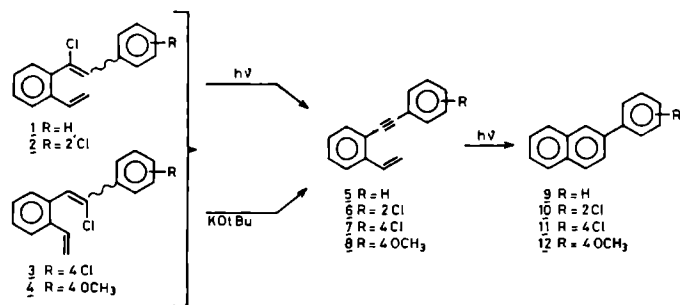
Zoals daar reeds is aangegeven, blijken deze primaire fotoprodukten onder de gebruikte omstandigheden van bestraling eveneens een fotoreactie te geven, nl. een electrocyclisering gevolgd door een aromatisering tot 2-fenylnaftaleen derivaten. Om het mechanisme van deze fotoreactie op te helderen en tevens de aantrekkelijkheid van de fotoreactie voor het synthetiseren van moeilijk toeganke-lijke naftalenen te onderzoeken, zijn een aantal verschillende tolanen en 2-ethynylstilbenen onderzocht aangaande hun fotochemisch gedrag.

IV.2 SYNTHESE

2-Vinyltolaan derivaten en 2-ethynylstilbeen kunnen worden geïsoleerd uit de reactiemengsels van chloorstilbenen na korte bestraling onder anaerobe omstandigheden (zie schema IV.1). In zuivere vorm echter ontstaan deze derivaten uit de chloorstilbenen door waterstofchloride eliminatie onder invloed van kalium-*t*-buty-laat in kokende toluen. Op deze wijze zijn een aantal op de β -fenyl ring gesubstitueerde 2-vinyltolanen (5, 6, 7 en 8) gesyn-thetiseerd.

Uit α -chloor-2-propenylstilbeen (13) is 2-propenyltolaan (14) verkregen en α -chloor-2-(4-methylstyryl)stilbeen (16) werd omgezet in 2-(4-methylstyryl)tolaan (17). 2-Ethynylstilbeen (21) werd ver-kregen door behandeling van 2-(α -chloorvinyl)- (19) of 2-(β -chloor-vinyl)stilbeen (20) met kalium-*t*-butylaat (zie schema IV.1). Alle acetyleen derivaten werden gezuiverd met behulp van kolomchromato-grafie.

Schema IV.1



IV.3 FYSISCHE EIGENSCHAPPEN

IV.3.1 NMR-spectra

De "chemical shifts" van de protonen van 2-vinyltolaan en zijn derivaten en 2-ethynylstilbeen zijn weergegeven in tabel IV.1. In vergelijking met de 2-vinylstilbeen derivaten uit de voorgaande hoofdstukken resoneren de protonen H_1 en H_2 van de 2-vinyltolaan derivaten bij lager veld, waarschijnlijk als gevolg van een deshieling effect van de acetyleen binding.

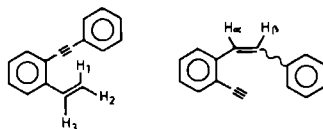
IV.3.2 UV-spectra

De UV-spectra van de 2-vinyltolaan derivaten vertonen grote overeenkomst met het spectrum van tolaan¹; ook de fijnstructuur is voor een groot deel in de spectra van deze derivaten aanwezig. Alle derivaten vertonen echter wel een verbreding van de absorptieband bij langere golflengte.

IV.4 RESULTATEN VAN DE BESTRALINGEN

Alle 2-vinyltolaan derivaten en 2-ethynylstilbeen werden opgelost in hexaan (10^{-3} M), ontlucht met argon en in kwartsbuisen bestraald met licht van 300 nm. Alle uitgangsstoffen gaan daardoor over in het overeenkomstige 2-fenylnaftaleen derivaat (zie schema IV.1). Voor totale omzetting in naftaleen derivaten zijn onder deze omstandigheden langere bestralingstijden nodig bij invoering van een substituent op het eindstandige koolstofatoom van de vinylgroep van 2-vinyltolaan, d.w.z. dat 2-vinyltolaan en op de β -fenylring gesubstitueerde 2-vinyltolanen sneller reageren dan 2-propenyltolaan (14). Het 2-propenyltolaan reageert tenslotte weer sneller dan 2-(4-methylstyryl)tolaan (17). Ook 2-ethynylstilbeen (21) reageert traag. In tabel IV.2 zijn de hoeveelheden fotoproduct vermeld, die werden verkregen na bepaalde bestralingstijden. Hieruit zijn de relatieve vormingssnelheden af te leiden. Eveneens zijn de hoeveelheden fotoproduct van α -chloor-2-vinylstilbeen (23) onder dezelfde omstandigheden opgenomen. De snelheden van fotoproductvorming vanuit 5 vergeleken met die vanuit 23 bevestigen het beeld dat voor 23 werd verkregen

Tabel IV.1: Proton "shifts" in ppm en koppelingsconstanten in Hz van 2-vinyltolaan derivaten en van *cis*- en *trans*-2-ethynylstilbeen in CDCl₃.



Verbinding	H ₁	H ₂	H ₃	arom H	CH ₃	J _{1,2}	J _{1,3}	J _{2,3}
2-vinyltolaan (<u>5</u>)	5,84	5,37	*	7,14-7,67		1,2	17,0	10,5
2-vinyl-2'-chloortolaan (<u>6</u>)	5,72	5,28	*	6,97-7,52		1,2	17,5	11,0
2-vinyl-4'-chloortolaan (<u>7</u>)	5,74	5,36	6,98	7,00-7,68				
2-vinyl-4'-methoxytolaan (<u>8</u>)	5,76	5,35	*	6,60-7,56	3,93	1,2	17,0	10,5
2-propenyltolaan <i>cis</i> (<u>14</u>)	-	5,90	6,70	7,11-7,62	1,86	a		
2-propenyltolaan <i>trans</i> (<u>14</u>)	6,31	-	6,97	7,11-7,62	1,92	b		
2-(4-methylstyryl)tolaan <i>cis</i> (<u>17</u>)	-	6,65	6,86	7,02-7,67	2,29	c		
2-(4-methylstyryl)tolaan <i>trans</i> (<u>17</u>)	*	-	*	7,06-7,76	2,35			
2-ethynylstilbeen <i>cis</i> (<u>21</u>)	3,30 (H _{acet})	6,69 en 6,83 (H _β en H _α)	7,00-7,99 (arom H)	J _{α,β} =12,0				
2-ethynylstilbeen <i>trans</i> (<u>21</u>)	3,39 (H _{acet})	*	en *	7,08-8,00 (arom H)				

*deze absorptie wordt overlapt door de absorptie van de aromatische patronen

a: J_{2,CH₃}=7,0; J_{3,CH₃}=1,5; J_{2,3}=12,0 Hz

b: J_{1,CH₃}=7,0; J_{3,CH₃}=1,5; J_{1,3}=15,6 Hz

c: J_{α,β}=12,3 Hz

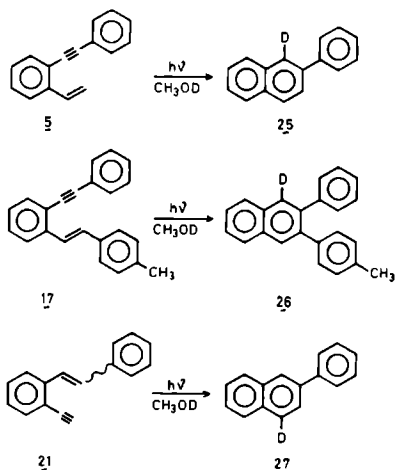
in hoofdstuk II fig. 2, waaruit blijkt dat de snelheid van tolaanvorming relatief groter is dan die van naftaleenvorming.

Het bij langere golflengte absorberende *trans*-17 werd ook onder anaerobe omstandigheden bij 360 nm bestraald. Na 9 uur bestralen bleek geen electrocycliseringsproduct aanwezig te zijn; het reactiemengsel bestond voor circa 90% uit *cis*-17 en 10% uit *trans*-17; hieruit blijkt dat de *cis* \leftrightarrow *trans* isomerisatie sneller verloopt dan de electrocycliseringsreactie. Een bestralingsexperiment waarin benzofenon werd bestraald in aanwezigheid van 17 leidde eveneens slechts tot een *cis-trans* isomerenmengsel (3:2). Hieruit kan worden geconcludeerd dat de electrocyclisering vanuit de eerste aangeslagen S_1 -toestand verloopt.

Het voorkomen van een stilbeengedeelte in een aantal van de acetyleen derivaten (nl. in 17 en 21) geeft ook de mogelijkheid tot 4a,4b-dihydrofenanthreenvorming en de daarop volgende oxydatie tot fenanthreen. Vooral bij 21 in hexaan treedt deze reactie concurrerend op met die van de naftaleenvorming en levert 1-ethynylfenanthreen (22), ondanks het feit dat zorgvuldige ontluchting met argon heeft plaatsgevonden. Opvallend is, dat de naftaleenvorming in methanol sneller gaat dan de fenanthreenvorming, terwijl in hexaan dit omgekeerd is*. Ook voor de overige acetyleen derivaten werd in methanol een grotere snelheid van naftaleenvorming t.o.v. die in hexaan gevonden (zie tabel IV.2).

Bestraling van 2-vinyltolaan (5), 2-(4-methylstyryl)tolaan (17) en 2-ethynylstilbeen (21) in d_1 -methanol leverde de gedeute-reerde naftaleen derivaten op, resp. 1-deutero-2-fenylnaftaleen (25), 1-deutero-2-fenyl-3-(*p*-tolyl)naftaleen (26) en 4-deutero-2-fenylnaftaleen (27) (zie schema IV.2).

*In beide oplosmiddelen werd op identieke wijze de zuurstof verwijderd. Het is merkwaardig, dat door bestraling van 21 zoveel fenanthreen derivaat 22 wordt gevormd. Dit kan door de wijze van zuurstof verwijderen zeker niet alleen aan de rest zuurstof in de oplossing te wijten zijn. Ook bij de bestraling van α -fenylstyrylbenzeen (hoofdstuk III) treedt een dergelijke "abnormale" oxydatie op. In het geval van de fenanthreenvorming bij de difenylimidazol, dat door Hennesy wordt beschreven en waarbij onder strikt anaerobe omstandigheden wordt gewerkt, kan ook geen verklaring worden gegeven voor het gevormde oxydatieproduct 9,10-fenanthroimidazol [J. Hennesy en A.C. Testa, J. Phys. Chem. 76, 3362 (1972)].



De deuterium inbouw in deze derivaten bedraagt minimaal 50% voor **26** en 50-70% voor **25** en **27**. Deze percentages suggereren het optreden van twee processen, nl. additie van D^+ aan de acetyleenbinding of het daarmee overeenkomende koolstofatoom in een intermediair, maar tevens een tweede vorm van H-donatie aan dit C-atoom en wel een H-atoom van het oplosmiddel of een intramoleculaire H-shift. De positie van de deuterium atomen in de naftaleen derivaten **25**, **26** en **27** geeft aanleiding tot de aanname van een D^+ -additie aan intermediairen vanuit **5**, **17** en **21**, die onderling vergelijkbaar zijn. Bij de opstelling van een mechanisme dat in overeenstemming is met deze deuterium-inbouw, kan gedacht worden aan een deuterium-inbouw voor de cycliseringsreactie of nadat een cycliseringsreactie heeft plaatsgevonden. Een dergelijk probleem is eerder opgelost voor de fotocyclisering van 1,4-diarylbutenynen². Het gedrag van deze verbindingen vertoont overeenkomst met de 2-vinytolanen en 2-ethynylstilbeeen vanwege de overeenkomst in dienyne-chromofoor. In schema IV.3 is het mechanisme van de fotocyclisering van een 1,4-diarylbutenyn weergegeven, zoals dat door Van Arendonk² is opgesteld. Ook bij de diarylbutenynen is de reactiesnelheid in methanol groter dan in hexaan of benzeen. Door bestraling in d_1 -methanol werd hier voor 100% deuterium ingebouwd. In apolaire oplosmiddelen werd een cyclisch alleen als intermediair aangenomen op grond van fotochemische, reactiekinetische en flitsfotolyse experimenten. Door analogie daarmee werd ook in methanol dit intermediair veronder-

Tabel IV.2: Bestraling van acetyleen derivaten onder gelijke omstandigheden in RPR-100-foto-reactor met 300 nm lampen onder argon atmosfeer in 50 ml kwarts buizen in hexaan of methanol

Verbinding	Omstandigheden	Bestralings- duur	Percentage fotoproduct			
			Uitgangs- stof	Naftaleen derivaat	Fenanthreen derivaat	Poly- meer
2-vinyltolaan (<u>5</u>)	hexaan, argon	15 min	78%	22%		
	hexaan, argon	1 uur	-	80%		20%
	hexaan, I ₂ , argon	1 uur	-	80%		20%
	d ₁ -methanol, argon	1 uur	-	80% (+70% deuter)		20%
2'-chloor-2-vinyltolaan (<u>6</u>)	hexaan, argon	15 min	50%	50%		
	hexaan, argon	30 min	31%	69%		
	hexaan, argon	40 min	9%	91%		
	hexaan, I ₂ , argon	40 min	9%	91%		
	hexaan, Et ₃ N, argon	40 min	62%	38%		
	methanol, argon	15 min	-	100%		
	d ₁ -methanol, argon	7 uur	30%	70%		
2-(4-methylstyryl)- tolaan (<u>17</u>)	hexaan, argon	16 uur	36,5% <i>cis</i>	40,5% (+50% deuter)		
			23% <i>trans</i>			
2-ethynyl- stilbeen (<u>21</u>)	hexaan, argon	15 min	50% <i>cis</i>	-	16%	
			34% <i>trans</i>			
	hexaan, I ₂ , argon	4 uur	50% <i>cis</i>		25%	
			25% <i>trans</i>			
	hexaan, argon	7 uur	44% <i>cis</i>	11%	13%	10%
			22% <i>trans</i>			
	methanol, argon	8½ uur	-	74%	16%	10%
	d ₁ -methanol, argon	8½ uur	-	65% (+50-70% deuter)	14%	20%
	hexaan, I ₂ , argon	15 uur	-	20%	50%	30%
	**hexaan, argon	3 uur	53% <i>cis</i>	7%	13%	
			27% <i>trans</i>			
	**hexaan, Et ₃ N, argon	3 uur	40% <i>cis</i>	12%	16%	
			32% <i>trans</i>			

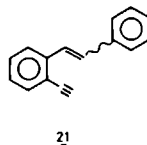
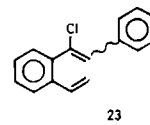
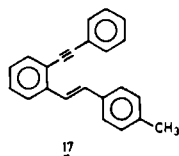
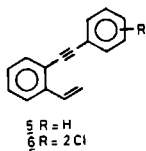
Tabel IV.2 (vervolg)

Verbinding	Omstandigheden	Bestralings- duur	Percentage fotoproduct			
			Uitgangs- stof	Naftaleen derivaat	Fenanthreen derivaat	Poly- meer
α -chloor-2-vinyl- stilbeen (<u>23</u>)	hexaan, argon	15 min	38% <i>cis</i> <u>24</u> 26% <i>trans</i> <u>24</u> 21% <u>5</u> 5% <u>24</u> ***	10%		

* $I_2 = 1$ eq. I_2

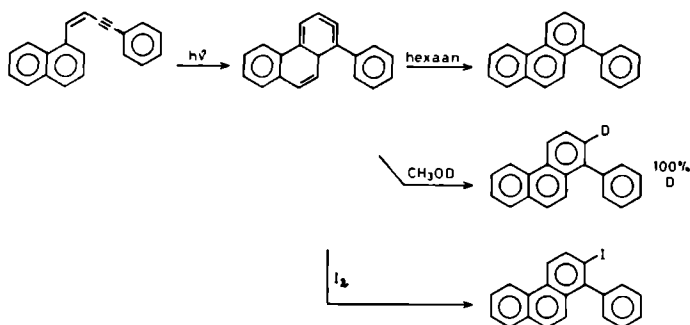
** gelijktijdig experiment met een van de overige experimenten afwijkende lichtintensiteit

*** 24 = 2-vinylstilbeen

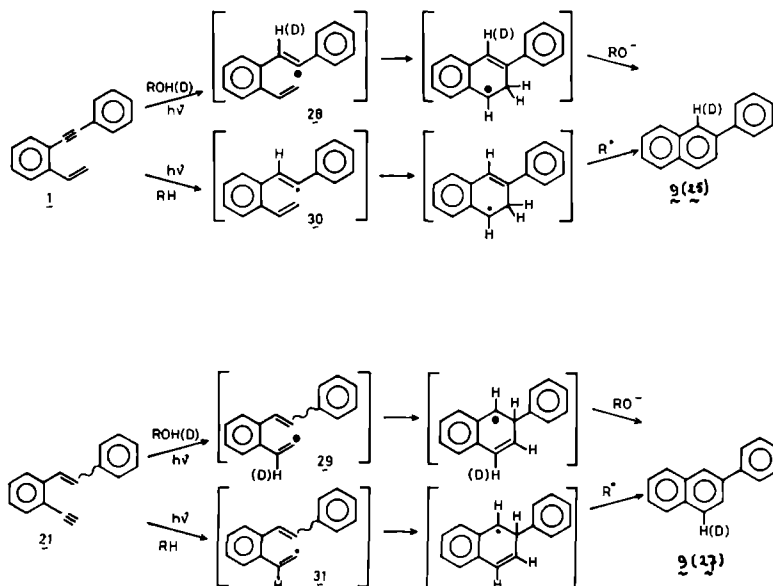


steld². Bij de vinyltolanen kan opnieuw worden nagegaan of in d_1 -methanol protonering voor of na de cycliseringsreactie plaatsvindt.

Schema IV.3

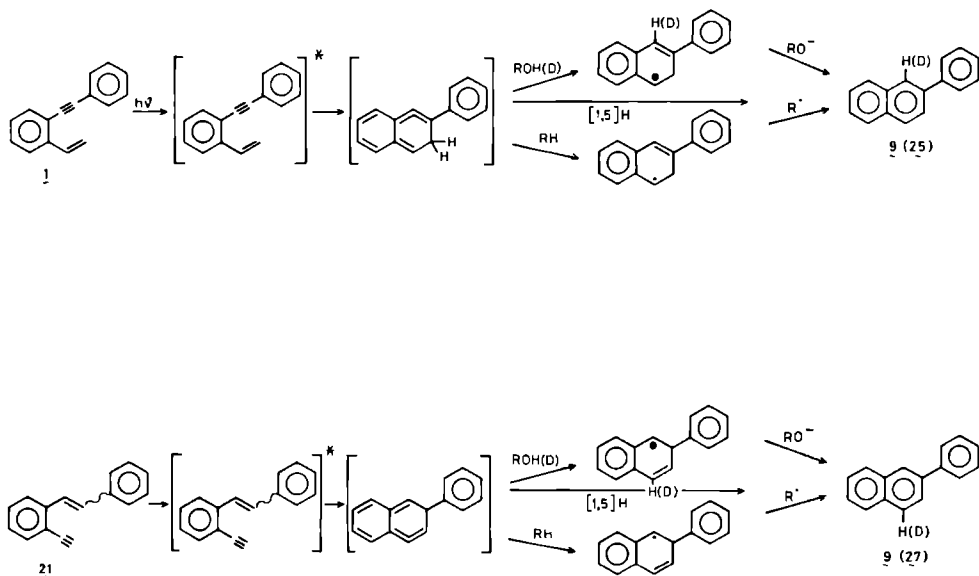


In schema IV.4 is een mechanisme weergegeven dat uitgaat van deuterium inbouw voor de electrocycliseringsreactie. De fotochemische vorming van bv. de naftaleen derivaten 25 en 27 verloopt in dit mechanisme via de vinylkationen 28 en 29. Bij de bestraling van de vier chloor-2-vinylstilbeen derivaten (zie hoofdstuk II) zijn eveneens dergelijke intermediairen aangenomen daar bij bestraling in methanol van α -chloor-2-vinylstilbeen het gevormde 2-vinylfenylbenzylketon en α -methoxy-2-vinylstilbeen duidelijk wijzen op de aanwezigheid van dit kation. Bij bestraling van 2-vinyltolaan derivaten en 2-ethynylstilbeen worden beide laatste typen derivaat niet aangetroffen. Hierdoor wordt derhalve bevestigd dat het kation via afsplitsing van een H^+ -ion zal overgaan in 2-vinyltolaan: de verbinding die nu als uitgangsstof dient. Het mechanisme uit schema IV.4 wordt daarom niet aannemelijk geacht voor de wijze waarop het naftaleen derivaat ontstaat. In apolaire oplosmiddelen wordt een dergelijk mechanisme voorgesteld als verlopend via radicaal intermediairen (zie schema IV.4). Ook in dit radicaal mechanisme komen intermediairen (30 en 31) voor, die verantwoordelijk worden geacht voor fotoproducten, die niet in de bestraalde oplossingen van 5 en 21 konden worden aangetoond.



Intermediair 30 is namelijk het intermediair, dat ontstaat bij bestraling van β -chlor-2-vinylstilbeen (zie hoofdstuk II) en deels door opname van een waterstofatoom overgaat in 2-vinylstilbeen, dat fotochemisch wordt omgezet in 5-*exo*-fenylbenzobicyclo [2.1.1]hexeen-2 en deels door waterstofafplitsing overgaat in 2-vinyltolaan.

Er kan daarom worden aangenomen dat ook bij de vinyltolanen en bij 21 allereerst een fotocyclisering plaatsvindt gevolgd door een additie van H^+ of H^\cdot . Door analogie met het mechanisme voor 1,4-diarylbutenyne kan het mechanisme opgesteld worden als in schema IV.5.



Voor de fotoproductvorming in apolaire oplosmiddelen, zoals hexaan, kon naar analogie met het voorgaande eenzelfde mechanisme met radicaal intermediairen worden opgesteld.

Voor de 1,4-diarylbutenynen was gevonden, dat toevoeging van jodium aan de te bestralen oplossing leidde tot inbouw van jodium in goede opbrengsten³ (zie schema IV.3). Zoals uit tabel IV.2 blijkt, leverde toevoeging van jodium aan de acetyleen derivaten geen jodium-bevattende fotoproducten op.

Eveneens naar aanleiding van het onderzoek van Van Arendonk werd getracht een mogelijk katalytisch effect van amines aan te tonen. Bestralingen van **6** en **21** in aanwezigheid van triethylamine gaven voor **6** een lager percentage naftaleenvorming en voor **21** een iets hoger percentage naftaleenvorming te zien in vergelijking met

oplossingen onder dezelfde omstandigheden bestraald in afwezigheid van triethylamine. Door analogie met het amine-effect bij de diarylbutenynen kan een klein amine-effect wijzen op een relatief lange levensduur van het cyclisch alleen-intermediair. Hiermee in tegenspraak is het ontbreken van jodium inbouw en het niet voor 100% inbouwen van D^+ vanuit d_1 -methanol. Dit betekent, dat de reeds genoemde intramoleculaire H-shift zeer snel plaatsvindt; sneller dan bij de diarylbutenynen. Het katalytisch effect van amines is dus minder duidelijk dan bij 1,4-diarylbutenynen. Wellicht dat de vorming van exciplexen hierbij een rol speelt. Tot nu toe is dit echter nog niet onderzocht bij 2-vinyltolaan en amines.

Bestraling van 6 in CD_3OD resulteerde in een gelijke hoeveelheid deuterium inbouw in 10 als bij bestraling in CH_3OD , nl. 70%. Dit betekent, dat de 30% waterstof inbouw niet afkomstig is van het oplosmiddel, maar van een intramoleculaire reactie. Verondersteld moet daarom worden, dat in hexaan de intramoleculaire route de voornaamste weg is. Dit kan tevens volgen uit de verhouding tussen de opbrengsten van 10 in hexaan en methanol, die gelijk is aan de verhouding tussen deuterium inbouw en intramoleculaire reactie.

IV.5 CONCLUSIE

Door uitsluiting van het mechanisme, waarin H^+ - of H^\bullet -additie plaatsvindt voor de electrocycliseringsreactie, kan voor deze acetyleen derivaten een mechanisme analoog aan dat van 1,4-diarylbutenynen worden aangenomen. In dit mechanisme vindt de H^+ - of H^\bullet -additie plaats na de electrocycliseringsreactie tot het alleen intermediair. De intramoleculaire H-verhuizing blijkt bij de vinyltolanen en ethynylstilbeen sneller te gaan dan bij 1,4-diarylbutenynen.

Uit tabel IV.2 blijkt, dat wanneer de juiste omstandigheden worden gekozen synthetisch aantrekkelijke percentages fotoproduct kunnen worden verkregen. Recent zijn in de literatuur enkele nieuwe synthetische methoden beschreven voor de bereiding van naftaleen derivaten. Met de methode van Van Leusen en Hauser⁴ zijn een groot aantal naftaleen derivaten mogelijk met op de C_2 -

positie een fenylgroep. Een consequentie van deze methode is dat op C₃ een zuigende groep aanwezig is.

Met de methode van Chebaane *et al.*⁷ zijn goed 2-fenylnaftalenen te bereiden, maar 2,3-difenylnaftaleen derivaten zijn dan slechts via moeilijk toegankelijke uitgangsstoffen te verkrijgen. Met de in dit hoofdstuk beschreven methoden lijken zowel 2-fenyl- en 2-gesubstitueerde fenylnaftalenen als 2-fenyl-3-gesubstitueerde naftalenen goed synthetisch toegankelijk via eenvoudig te bereiden uitgangsstoffen. Een voorbehoud moet worden gemaakt voor fotochemisch instabiele groepen.

IV.6 EXPERIMENTEEL GEDEELTE

Zie voor algemene gegevens hoofdstuk II.7.2. De synthese van de chloorvinylstilbeen derivaten is uitgevoerd, zoals beschreven in hoofdstuk II met de daartoe benodigde uitgangsstoffen.

IV.6.1 Syntheses

α -chloor-2-vinylstilbeen (1) en β -chloor-2-vinylstilbeen zie hoofdstuk II

α ,2'-dichloor-2-vinylstilbeen (2)

cis-2 (kleurloze olie): ¹H-NMR (CDCl₃) δ (TMS): 5,23 (dvd, H₂) 1H; 5,61 (dvd, H₁) 1H; 6,92 (dvd, H₃) 1H; 6,58-7,58 (m, arom H + H _{β) 9H; J_{1,2}=1,2 Hz, J_{1,3}=17,4 Hz, J_{2,3}=11 Hz; UV λ_{\max} (methanol) (log ϵ): 247 (4,14); λ_{\min} : 230 (4,06); m/e: 276,274 (M⁺, 28%, 32%), 241 (46), 239 (100), 204 (62).}

trans-2 (kleurloze olie): ¹H-NMR (CDCl₃) δ (TMS): 5,34 (dvd, H₂) 1H; 5,76 (dvd, H₁) 1H; 7,12 (dvd, H₃); 6,84 (s, H _{β) 1H; 7,22-8,00 (m, arom H) 9H; koppelingen als voor *cis*-2; UV λ_{\max} (methanol) (log ϵ): 269 (4,09)s, 265 (4,13)s, 261 (4,16)s, 247 (4,28); λ_{\min} : 230 (4,17); m/e: 276,274 (M⁺, 33%, 58%), 241 (33), 239 (100), 204 (75).}

β ,4'-dichloor-2-vinylstilbeen (3)

cis-3 (kleurloze olie): ¹H-NMR (CDCl₃) δ (TMS): 5,28 (dvd, H₂) 1H; 5,64 (dvd, H₁) 1H; 6,86 (dvd, H₃) 1H; 7,13 (s, H _{α) 1H; 7,00-7,66 (m, arom H) 9H; J_{1,2}=1,2 Hz, J_{1,3}=17,4 Hz, J_{2,3}=11 Hz; UV λ_{\max}}

(methanol) ($\log \epsilon$): 250 (4,12).

trans-3 (kleurloze olie): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 5,28 (dvd, H_2) 1H; 5,65 (dvd, H_1) 1H; 6,90 (dvd, H_3) 1H; 7,06 (s, H_α) 1H; 6,78-7,55 (m, arom H) 8H; koppelingen als voor *cis*-3; UV λ_{max} (methanol) ($\log \epsilon$): 278 (4,10), 251 (4,24); m/e (isomerenmengsel): 276,274 (M^+ , 25%,32%), 241 (30), 239 (100), 204 (70).

4'-methoxy- β -chloor-2-vinylstilbeen (4)

cis-4 (gedeeltelijk: uit spectrum van *trans*-4): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 3,67 (s, OCH_3) 3H; 5,26 (dvd, H_2) 1H; 5,61 (dvd, H_1) 1H.

trans-4: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 3,77 (s, OCH_3) 3H; 5,26 (dvd, H_2) 1H; 5,62 (dvd, H_1) 1H; 6,51-7,66 (m, arom H en H_3 en H_α) 10H;

$J_{1,2}=1,5$ Hz, $J_{1,3}=17$ Hz, $J_{2,3}=11$ Hz.

α -chloor-2-propenylstilbeen (13) (isomerenmengsel)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 1,55-1,84 (4s, CH_3) 3H; 5,55-7,80 (m, overige H) 12H; $^3\text{J H,CH}_3=1,65$ Hz; UV λ_{max} (methanol) ($\log \epsilon$): continue stijging van 330-210; m/e: 256,254 (M^+ ; 9,5%; 16,8%), 239 (15), 219 (64), 204 (100), 203 (69), 202 (62).

α -chloor-2-(4-methylstyryl)stilbeen (16) zie hoofdstuk III

2-(α -chloorvinyl)- en 2-(β -chloorvinyl)stilbeen (19 en 20) zie hoofdstuk II

De synthese der acetyleen derivaten werd volgens de hierna volgende standaard procedure uitgevoerd: Een oplossing van 1 à 2 g chloor-2-vinylstilbeen (α - of β -gesubstitueerd op de ethyleen of de vinyl binding) in 50 ml toluen werd met 1 à 1,5 equivalent kalium-*t*-butylaat gedurende 16 uur aan een terugvloeiakoeler gekookt (111°C). Na afkoeling werd het reactiemengsel uitgegoten in 50 ml water en voorzichtig geneutraliseerd met 1n HCl-oplossing. Vervolgens werd de waterlaag enige malen geëxtraheerd met toluen. Na droging van de verzamelde toluen-lagen met MgSO_4 werd na afdestilleren van het oplosmiddel het residu via kolomchromatografie over silicagel met hexaan als loopmiddel gescheiden. In 90-100% opbrengst werden de hierna beschreven acetyleen derivaten verkregen. De $^1\text{H-NMR}$ gegevens zijn vermeld in tabel IV.1.

2-vinyltolaan (5) (kleurloze olie) (zie ook hoofdstuk II)

UV λ_{\max} (methanol) ($\log \epsilon$): 308 (4,11), 296 (4,16)s, 290 (4,24), 282 (4,17)s, 275 (4,13)s, 244 (4,28)s, 239 (4,28); m/e: 204 (M^+ , 100%), 203 (82), 202 (65).

2-vinyl-4'-chloortolaan (7)

UV λ_{\max} (methanol) ($\log \epsilon$): 310 (4,22), 300 (4,26)s, 292,5 (4,34), 284 (4,28), 277 (4,24), 257 (4,39), 248 (4,37)s, 246 (4,36); m/e: 240,238 (M^+ , 36%, 86%), 203 (71), 202 (100); exacte massa: 238,170 \pm 0,003 theor.: 238,172.

2-vinyl-2'-chloortolaan (6)

UV λ_{\max} (methanol) ($\log \epsilon$): 307 (4,36), 295 (4,36), 287 (4,46), 279 (4,39)s, 272 (4,34), 249 (4,51), 232 (4,49); m/e: 240,238 (M^+ , 40%, 88%), 203 (75), 202 (100); exacte massa: 238,170 \pm 0,003 theor.: 238,172.

2-vinyl-4'-methoxytolaan (8)

UV λ_{\max} (methanol) ($\log \epsilon$): 299 (4,47), 293 (4,45)s, 255 (4,53), 246 (4,48)s.

2-propenyltolaan (14)

cis-14 werd niet geïsoleerd, slechts waargenomen in ^1H -NMR-spectrum.
trans-14 (kleurloze olie): UV λ_{\max} (methanol) ($\log \epsilon$): 309 (3,94)s, 299 (4,23)s, 292 (4,32), 284 (4,30), 277 (4,25)s, 258 (4,40)s, 254 (4,42), 246 (4,38); m/e: 218 (M^+ , 71%), 217 (53), 203 (38), 202 (47), 192 (100); exacte massa: 218,111 \pm 0,003 theor.: 218,110.

2-(4-methylstyryl)tolaan (17)

cis-17 (kleurloze olie): UV λ_{\max} (methanol) ($\log \epsilon$): 298 (4,25)s, 279 (4,35), 274 (4,35); λ_{\min} : 241 (4,13).

trans-17 (smp. 96-97°C): UV λ_{\max} (methanol) ($\log \epsilon$): 317 (4,35), 280 (4,57), 276 (4,56)s; λ_{\min} : 296 (4,26), 244 (4,10); m/e (isomerenmengsel): 295 (23%), 294 (M^+ , 100%), 293 (27), 279 (59), 278 (23); exacte massa: 294,141 \pm 0,003 theor.: 294,141.

2-ethynylstilbeen (21) (zie ook hoofdstuk II)

cis-21 (kleurloze olie): UV λ_{\max} (methanol) ($\log \epsilon$): 286 (3,64), 253 (4,09)s, 242 (4,18).

trans-21 (kleurloze olie): UV λ_{\max} (methanol) ($\log \epsilon$): 289 (4,26), 255 (4,12), 244 (4,15); m/e (isomerenmengsel): 204 (M^+ , 100%), 203 (89), 202 (79).

IV.6.2 Bestralingen van de acetyleen derivaten

De bestralingen van de acetyleen derivaten 5, 6, 17 en 21 werden uitgevoerd door $10^{-3}M$ -oplossingen in methanol gedurende 15 min (resp. 5 en 6) en 8,5 uur (resp. 17 en 21), ontlucht d.m.v. argon, te bestralen bij 300 nm in een RPR-100-fotoreactor. De samenstelling van de bestraalde oplossingen werd bepaald met behulp van het 1H -NMR-spectrum van het residu na indampen van de oplossing (zie tabel IV.2).

De acetyleen derivaten 7, 8 en 14 werden onder dezelfde omstandigheden bestraald, echter in een RPR-200-fotoreactor in 1-1½ liter kwartsbuizen, gedurende 7 uur. Na indampen van het oplosmiddel (hexaan) bleek uit de 1H -NMR-spectra totale omzetting, veelal begeleid door polymeer. De fotoproducten van deze acetyleen derivaten werden gescheiden en gezuiverd via kolomchromatografie over silicagel met hexaan als loopmiddel. In een enkel geval werd de polariteit van het loopmiddel verhoogd door gebruik van een hexaan-chloroform mengsel met oplopende chloroform gradient. Beschrijving van de fotoproducten met hun opbrengsten in methanol of hexaan (bepaald uit NMR-spectra):

2-fenylnaftaleen (9)^{5,6} (zie hoofdstuk II), opbrengst 90% (methanol)

2-(2'-chlorofenyl)naftaleen (10)^{5,6}

smp. 63-64°C, opbrengst ~100% (methanol); 1H -NMR ($CDCl_3$) δ (TMS): 7,17-7,62 (m, arom H) 8H; 7,77-7,93 (m, arom H) 3H; UV λ_{\max} (methanol) ($\log \epsilon$): 304 (3,29)s, 274 (3,81)s, 266 (3,83)s, 240 (4,37); λ_{\min} : 233 (4,35).

2-(4'-chlorofenyl)naftaleen (11)^{5,6}

smp. 137-139°C, opbrengst 80% (hexaan); 1H -NMR ($CDCl_3$) δ (TMS):

7,06-8,02 (m, arom H); UV λ_{\max} (methanol) ($\log \epsilon$): 296 (4,05), 286 (4,12), 252 (4,64); λ_{\min} : 228 (4,27).

2-(4'-methoxyfenyl)naftaleen (12)^{5,6,7}

smp. 136-137°C, opbrengst 70% (hexaan); ¹H-NMR (CDCl₃) δ (TMS): 3,87 (s, OCH₃) 3H; 6,77-8,01 (m, arom H) 11H.

2-fenyl-3-methylnaftaleen (15)

smp. 60-63°C, opbrengst 60% (hexaan); ¹H-NMR (CDCl₃) δ (TMS): 2,40 (s, CH₃) 3H; 7,00-7,62 en 7,66-7,91 (m, arom H) 11H; UV λ_{\max} (methanol) ($\log \epsilon$): 299 (3,42)s, 289 (3,57)s, 281 (3,74), 272 (3,73)s, 266 (3,72)s, 238 (4,32)s, 228 (4,39).

2-fenyl-3-(p-tolyl)naftaleen (18)

smp. 70,5-70,1°C, opbrengst 75% (methanol); ¹H-NMR (CDCl₃) δ (TMS): 2,33 (s, CH₃) 3H; 7,07 (s, arom H p-tolyl) 4H; 7,24 (s, arom H fenyl) 5H; 7,48 (m, H₆ en H₇) 2H; 7,87 (s, H₁ en H₄) 2H; 7,87 (m, H₅ en H₈) 2H; UV λ_{\max} (methanol) ($\log \epsilon$): 290 (4,14)s, 278 (4,34)s, 254 (4,83), 243 (4,75); m/e: 295 (43%), 294 (M⁺, 100%), 293 (20), 279 (33), 278 (33), 212 (36), 192 (46), 191 (35); exacte massa: 294,143±0,003 theor.: 294,141.

1-ethynylfenanthreen (22)

opbrengst 50% (hexaan, I₂): ¹H-NMR (CDCl₃) δ (TMS): 3,49 (s, H_{acetyleen}) 1H; 7,06-7,93 (m, arom H) 6H; 8,33 (d, H₁₀) 1H; 8,62-8,67 (m, H₄ en H₅); J_{9,10}=9 Hz; UV λ_{\max} (methanol) ($\log \epsilon$): 302 (4,20), 258 (4,57), 242 (4,37).

IV.7 REFERENTIES

1. H. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan 33, 389 (1960).
2. R.J.F.M. van Arendonk, Dissertatie Nijmegen 1980.
R.J.F.M. van Arendonk, P. Fornier de Violet en W.H. Laarhoven, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, in druk.
3. A.H.A. Tinnemans, Dissertatie Nijmegen 1974.
A.H.A. Tinnemans en W.H. Laarhoven, J. Chem. Soc. Perkin II 1976, 1111; ibid. Org. Photochem. Synthesis, vol. 2, 93, Marcel Dekker, New York, 1976.

4. F.M. Hauser en R.P. Rhee, J. Org. Chem. 43, 178 (1978);
J. Wildeman, P.C. Borgen, H. Pluim, P. Rouwette en A. van
Leusen, Tetrahedron Lett. 1978, 2213.
5. B.A. Marshall en W.A. Waters, J. Chem. Soc. 1959, 381.
6. P.S. Johnson en W.A. Waters, J. Chem. Soc. 1962, 4652.
7. K. Chebaane, M. Guyot en D. Molho, Bull. Chim. Fr. 1975, 2521.

FOTOCHEMIE VAN 2-VINYLSILBENEN MET ELECTRONENZUIGENDE
EN -STUWENDE SUBSTITUENTEN

V.1 INLEIDING

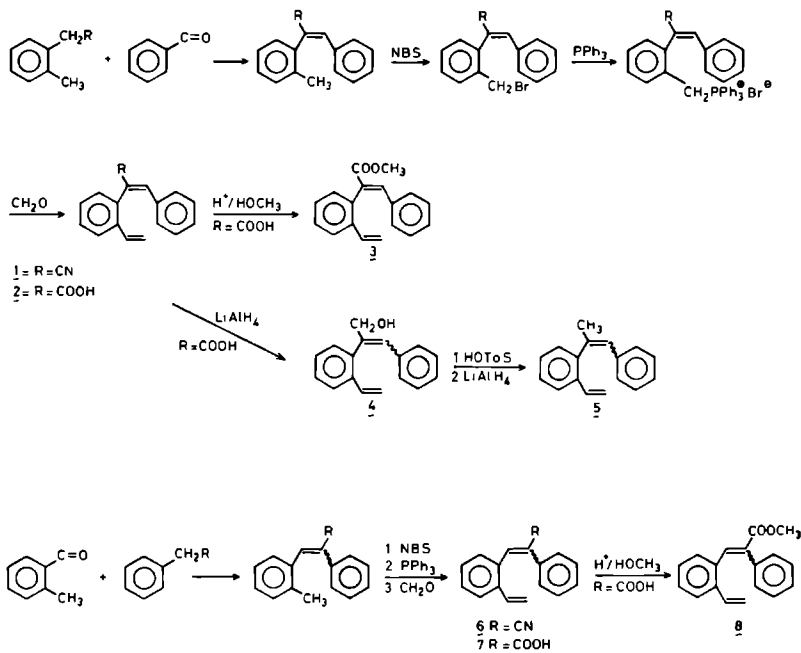
Uit de voorgaande hoofdstukken blijkt, dat de aanwezigheid van een substituent op de C_α- of C_β-positie van 2-vinylstilbeen belangrijke gevolgen heeft voor de richting van de fotoreactie. Primair gevolg van een substituent op deze plaatsen is de sterische interactie, die een grotere C_{ethyleen}-C_{fenyl} torsie-hoek veroorzaakt en daarmee de intramoleculaire "non bonding" afstanden binnen het molecuul verandert t.o.v. die in het ongesubstitueerde 2-vinylstilbeen. De electronische invloed van de substituent is tot nu toe vrijwel onbesproken gebleven. In dit en het volgende hoofdstuk wordt het fotochemisch gedrag besproken van 2-vinylstilbenen gesubstitueerd met electronenzuigende en -stuwende groepen.

V.2 SYNTHESE

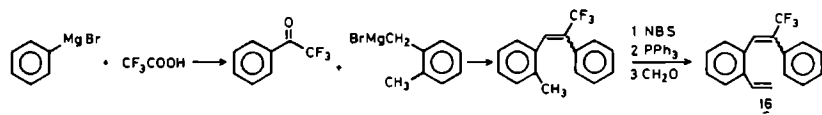
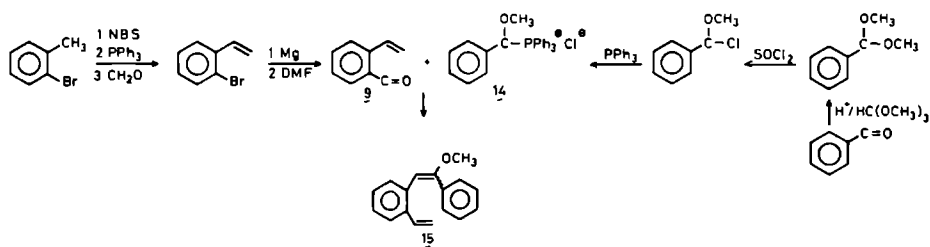
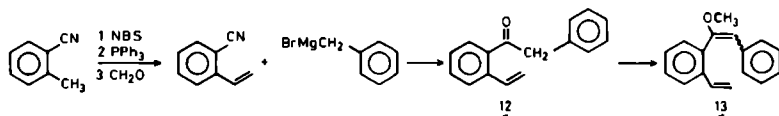
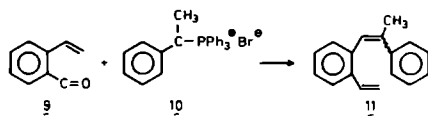
In schema V.1 en V.2 staan de volgende α- en β-gesubstitueerde 2-vinylstilbenen vermeld: α-cyaan-2-vinylstilbeen (1) en β-cyaan-2-vinylstilbeen (6); beide gesynthetiseerd volgens standaard methoden. Ook α- en β-carbomethoxy-2-vinylstilbeen (resp. 3 en 8) werden m.b.v. in de literatuur beschreven methoden verkregen. α- en β-Methyl-2-vinylstilbeen (resp. 5 en 11) werden op onderling verschillende wijze synthetiseerd. Verbinding 5 werd verkregen door reductie van het 2-vinylstilbeen-α-carbonzuur (2) tot de overeenkomstige alcohol 4, die in het overeenkomstige tosylaat werd omgezet. Dit tosylaat werd gereduceerd tot α-methyl-2-vinylstilbeen (5). β-Methyl-2-vinylstilbeen (11) werd verkregen door een Wittig reactie van het trifenylfosfoniumzout van α-broomethylbenzeen (10) en 2-vinylbenzaldehyde (9). α-Methoxy-2-vinylstilbeen (13) werd verkregen door ketalisering van 2-vinylfenylbenzylketon (12) onder verhoogde temperatuur, zoals beschreven in hoofdstuk II. β-Methoxy-2-vinylstilbeen (15) werd verkregen door reactie van

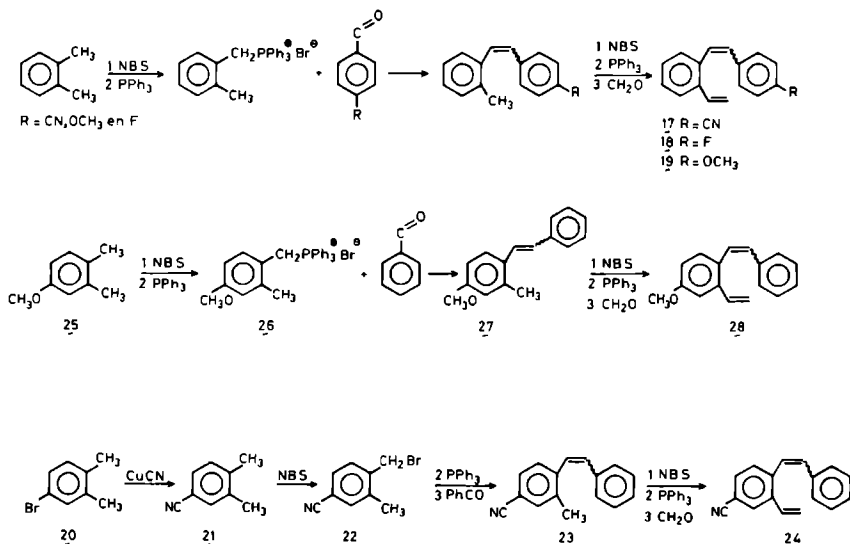
α -methoxybenzyltrifenylfosfoniumchloride (14) met 2-vinylbenzaldehyde (9) in een Wittig reactie. Bovendien werd de isomeer van α -trifluormethyl-2-vinylstilbeen, beschreven in hoofdstuk III, nl. β -trifluormethyl-2-vinylstilbeen (16) op soortgelijke wijze gesynthetiseerd.

Schema V.1



Een tweede groep van gesubstitueerde 2-vinylstilbenen omvat 4'-cyaan, 4'-fluor- en 4'-methoxy-2-vinylstilbeen (resp. 17, 18 en 19). Deze drie verbindingen werden via de klassieke 2-vinylstilbeen synthese tot stand gebracht, door gebruikmaking van het geëigende para-gesubstitueerde benzaldehyde (zie schema V.3). 4-Methoxy- en 4-cyaan-2-vinylstilbeen (resp. 24 en 28) werden gesynthetiseerd vanuit de trigesubstitueerde benzenen 20 en 25, waarvan na behandeling met NBS bleek, dat zij in de gewenste bromides konden worden omgezet (zie schema V.3).

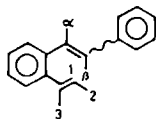




V.3 SPECTROSCOPISCHE GEGEVENS EN DE CONFIGURATIE DER 2-VINYLSSTILBENEN

V.3.1 ¹H-NMR spectra

¹H-NMR spectra van de gesubstitueerde 2-vinylstilbenen kunnen worden gebruikt voor de toekenning van de *cis*- of *trans*-configuratie aan de isomeren van deze verbindingen. Evenals in hoofdstuk II zijn de vorm en de "shift" van de aromatische protonsignalen als criterium gekozen voor deze bepaling. De keuze is gebaseerd op de overeenkomst tussen de spectra van de isomeren van α-cyaan-2-vinylstilbeen (1) en die van de *cis*- en *trans*-isomeer van α-cyaanstilbeen¹. De *cis*-isomeer van α-cyaanstilbeen vertoont de aromatische proton "shifts" bij hoger veld (7,08-7,40 ppm), als gevolg van onderlinge "shielding" der fenylingen, dan de *trans*-isomeer

Tabel V.1: ^1H -NMR gegevens van gesubstitueerde *cis*- en *trans*-2-vinylstilbenen gemeten in CDCl_3 

	δ-waarden (in ppm)							R_{CH_3}
	H_1	H_2	H_3	H_α	H_β	$H_{\alpha,\beta \text{ pasc}}$	H_{arom}	
α -cyaan-2-vinylstilbeen (<u>1</u>)								
<i>cis</i>	5,66	5,25	6,82	-	7,37	7,47	6,95-7,77	
<i>trans</i>	5,73	5,35	6,97	-	7,11	7,37	7,00-7,68	7,70-7,93
α -carbomethoxy-2-vinylstilbeen (<u>3</u>)								
<i>cis</i>	5,64	5,15	6,69	-	7,89	7,73	6,93-7,72	3,75
<i>trans</i>	5,67	5,22	-	-	6,75	7,28	7,00-7,73	3,68
α -methyl-2-vinylstilbeen (<u>5</u>)								
<i>cis</i>	5,62	5,13	6,80	-	6,47	6,50	6,80-7,37	7,51-7,62
<i>trans</i>	5,69	5,23	-	-	6,37	6,54	6,80-7,60	2,11
α -methoxy-2-vinylstilbeen (<u>13</u>)								
<i>cis</i>	5,71	5,20	-	-	5,94	5,65	6,56-7,77	3,78
<i>trans</i>	5,77	5,30	7,06	-	5,59	5,61	7,00-7,75	3,44
β -cyaan-2-vinylstilbeen (<u>6</u>)								
<i>cis</i>	5,65	5,40	6,85	-	-	7,72	6,95-7,94	
<i>trans</i>	5,62	5,44	6,91	7,82	-	7,81	7,31-8,01	
β -trifluormethyl-2-vinylstilbeen (<u>16</u>)								
<i>cis</i>	5,66	5,38	6,91	7,47	-	7,58	6,67-7,80	
<i>trans</i>	5,70	5,37	6,87	7,15	-	7,58	7,21-7,61	
β -carbomethoxy-2-vinylstilbeen (<u>8</u>)								
<i>cis</i>	5,66	5,37	6,98	8,06	-	7,98	6,66-7,48	3,82
<i>trans</i>	5,63	5,33	-	<7,80	-	7,72	6,66-7,64	3,62
β -methyl-2-vinylstilbeen (<u>11</u>)								
<i>cis</i>	5,65	5,26	7,02	6,60	-	6,75	6,61-7,49	2,26
<i>trans</i>	5,69	5,26	6,92	6,93	-	6,98	7,15-7,64	2,08

Tabel V.1: (vervolg)

		δ-waarden (in ppm)									R _{CH₃}
		H ₁	H ₂	H ₃	H _α	H _β	H _{α,β} pasc		H _{arom}		
β-methoxy-2-vinyl- stilbeen (15)	cis	5,63	5,26	7,04	5,87	-	5,90		6,86-7,44	3,85	
	trans	5,64	5,30	7,00	6,30	-	6,05				
4'-cyaan-2-vinyl- stilbeen (17)	cis	5,66	5,25	6,87	7,01	6,51	7,17	6,82	7,10-7,66	3,58	
	trans	5,64	5,40	7,05	7,37	6,91	7,40	6,92			
4'-fluor-2-vinyl- stilbeen (18)	cis	5,66	5,24	6,73	6,69	6,57	*6,97	6,72	6,77-7,60		
	trans	5,64	5,37	7,09	7,21	6,91	7,26	6,82			
4'-methoxy-2-vinyl- stilbeen (19)	cis	5,66	5,21	6,96	6,35	6,35	6,88	6,67	6,50-7,70	3,70	
	trans	5,62	5,34	7,07			7,15	6,77			
4-cyaan-2-vinyl- stilbeen (24)	cis	5,64	5,31	6,95	6,73	6,55	7,07	6,92	6,91-7,53	7,73	
	trans	5,62	5,42	6,96	7,29	6,98	7,36	7,02			
4-methoxy-2-vinyl- stilbeen (28)	cis	5,60	5,23	6,83	6,63	6,63	6,92	6,68	6,70-7,58	3,80	
	trans	5,53	5,26	6,88	7,23	6,76	7,21	6,77			

*voor de para F-substituent zijn geen incrementen aanwezig. De hier vermelde δ-waarden zijn die voor 2-vinylstilbeen.

van α -cyaanstilbeen (7,25-7,94 ppm), die een dergelijke "shielding" niet ondergaat. Deze toekenning heeft tot gevolg dat de proton shifts van H_1 en H_2 van de *cis*-isomeren van α -gesubstitueerde 2-vinylstilbenen bij hoger veld resoneren dan die van de *trans*-isomeren (zie tabel V.1).

De toekenning van de configuratie aan de isomeren van α -methyl-2-vinylstilbeen (5) is gedaan op grond van de proton "shifts" van H_1 en H_2 , daar slechts één isomeer zuiver werd verkregen en de "shift" van de aromatische proton signalen geen duidelijke keus mogelijk maakte. De "shift" van de substituent $R(=CH_3)$ van de isomeren van α -methyl-2-vinylstilbeen vertoont een andere volgorde dan die van de overige stilbenen. Echter door vergelijking van het spectrum van de geïsoleerde isomeer van α -methyl-2-vinylstilbeen (5) met dat van een bekende verbinding, nl. *cis*- α -methyl-2-methylstilbeen bleek, dat de "shifts" δ_{CH_3} en δ_{H_β} in beide verbindingen gelijk zijn, nl. resp. 2,13 en 6,47 ppm. Deze overeenkomst geldt ook voor *trans*-5 met *trans*- α -methyl-2-methylstilbeen.

Ook aan de isomeren van de β -gesubstitueerde 2-vinylstilbenen is op grond van de "shifts" van de signalen van de aromatische protonen de configuratie toegekend. Bij deze verbindingen blijken de H_1 - en H_2 -protonen van de *cis*- en *trans*-isomeer onderling minder te verschillen dan in de α -gesubstitueerde derivaten.

De op de α - en β -fenylring gesubstitueerde 2-vinylstilbenen vertonen veel overeenkomst met het spectrum van 2-vinylstilbeen². Zoals in hoofdstuk II is uiteengezet, geven ook hier de δ -waarden berekend via de methode Pascual³ voor H_α en/of H_β van de *cis*- en *trans*-isomeren een geringe overeenkomst met de experimentele waarden voor δ_{H_α} en δ_{H_β} , zodat ook voor deze verbindingen niet zonder meer deze berekening kan worden toegepast; hoewel de trend van deze waarden meestal wel overeenstemt met die van de experimentele δ -waarden. De afwijkingen van de hier gevonden waarden ontstaan om dezelfde redenen, zoals deze beschreven zijn in hoofdstuk II. Ook hier wordt over het algemeen voor de *trans*-isomeer van de α -gesubstitueerde 2-vinylstilbenen experimenteel een grotere "shielding" gevonden dan de berekende δ -waarden aangeven. Voor de β -gesubstitueerde 2-vinylstilbenen voorspelt de trend van

de $\delta H_{\alpha\text{ber.}}$ van de isomeren wel de juiste configuratie, maar er zijn aanzienlijke verschillen tussen $\delta H_{\alpha\text{exp.}}$ en $\delta H_{\alpha\text{ber.}}$. In de δ -waarden van H_{α} en H_{β} van de para-gesubstitueerde 2-vinylstilbenen zijn de incrementen voor para-gesubstitueerde aromatische ringen⁴ mee berekend. Ook hier is de overeenstemming tussen $\delta H_{\alpha\text{exp.}}$ en $\delta H_{\beta\text{exp.}}$ en $\delta H_{\alpha\text{ber.}}$ en $\delta H_{\beta\text{ber.}}$ matig. Duidelijk is, dat op grond van dergelijke verschillen geen mogelijkheid bestaat het verschil $\delta H_{\alpha\text{ber.}} - \delta H_{\alpha\text{exp.}}$ als maat te nemen voor toekenning van een bepaalde voorkeursconformatie.

V.3.2 UV-spectra

De UV-spectra van de α - en β -gesubstitueerde 2-vinylstilbenen vertonen onderling een grotere gelijkenis dan die van de op de ethyleen ongesubstitueerde 2-vinylstilbenen. Als gevolg van de toegenomen draaiing van de fenylingen uit het vlak van de ethyleengroep leidt verminderde conjugatie in zowel de *cis*- als de *trans*-isomeer tot gelijkvormigheid. Echter de *trans*-isomeer absorbeert ook in deze verbindingen bij langere golflengte en heeft een grotere extinctie-coëfficiënt dan de *cis*-isomeer. De UV-spectra van de para-gesubstitueerde 2-vinylstilbenen vertonen veel overeenkomst met dat van het ongesubstitueerde 2-vinylstilbeen.

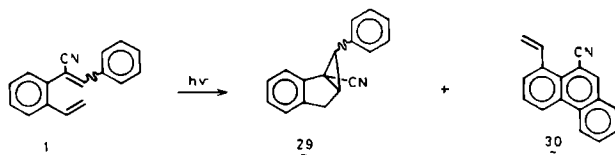
V.4 RESULTATEN VAN DE BESTRALINGEN VAN α -GESUBSTITUEERDE 2-VINYLS- STILBENEN

V.4.1 *trans*- α -cyaan-2-vinylstilbeen (1)

trans- α -cyaan-2-vinylstilbeen (1) werd, opgelost in hexaan ($\sim 10^{-3}$ M), gedurende 8 uur bestraald bij 300 nm onder argon atmosfeer. Gedurende deze bestraling vond de instelling plaats van een fotostationair evenwichtsmengsel, waarin de verhouding *cis-trans* isomeer 3:1 was. Na 20 uur bestralen bij 360 nm onder dezelfde omstandigheden bleek de verhouding nog extremer ten gunste van de *cis*-isomeer te zijn. De *cis*- en *trans*-isomeer zijn met behulp van dunne laag chromatografie van elkaar gescheiden. Langdurige bestralingen tot 40 uur bij 300 nm (of 360 nm) leidden onveranderlijk tot een mengsel van *endo*- en *exo*-6-fenyl-1-cyaanbenzobicyclo[3.1.0]hexeen-2

(*endo*-29 en *exo*-29) (1:2) in ongeveer 40% opbrengst. Deze foto-producten werden begeleid door het oxydatieproduct van het inter-mediair 4a,4b-dihydrofenanthreen, nl. het 1-vinyl-10-cyaan-fenanthreen (30) (zie schema V.4).

Schema V.4



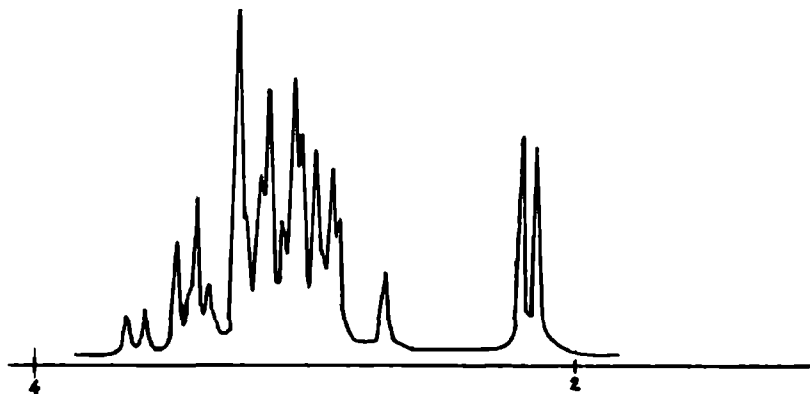
Verbinding *endo*-29 kon niet volledig worden gescheiden van *exo*-29. Opheldering betreffende de structuur werd verkregen door interpretatie van de NMR-spectra. De NMR-spectra van *endo*-29 en *exo*-29 werden bovendien gesimuleerd en geïtereerd met het LAOCOON computer programma⁵ (zie fig.V.1). Op de wijze zoals beschreven is voor *endo*- en *exo*-6-fenyl-1-trifluormethylbenzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 in hoofdstuk III, is op grond van een zelfde koppelingsconstanten patroon aan de isomeren van 29 de *endo*- en *exo*-benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 structuur toegekend (zie tabel V.2). Verbinding 30 kon eenduidig als fenanthreen derivaat worden herkend door het unieke patroon van de aromatische signalen in het NMR-spectrum in vergelijking met dat van 9-cyaanfenanthreen.

V.4.2 α -trifluormethyl-2-vinylstilbeen (31)

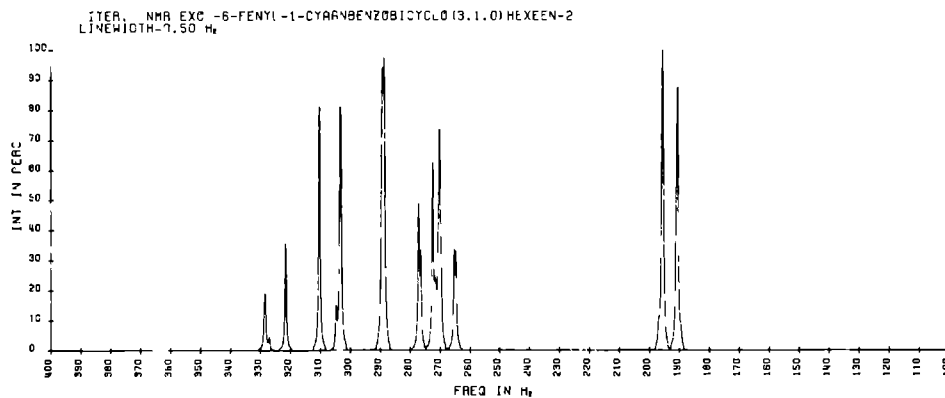
Het fotoproduct van α -trifluormethyl-2-vinylstilbeen (31), *endo*-6-fenyl-1-trifluormethylbenzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 (32) is beschreven in hoofdstuk III (zie schema V.5). Bovendien werd 31 onder dezelfde omstandigheden bestraald in aanwezigheid van tetracyaanethyleen gedurende 5 uur. In de bestraalde oplossing bleek ongeveer 28% 32 en 22% fenanthreen derivaat aanwezig te zijn. Bij

Figuur V.1: ^1H -NMR-spectra van 1-cyaan-6-fenylbicyclo[3.1.0]hexeen-2 (*endo*-en *exo*-29)

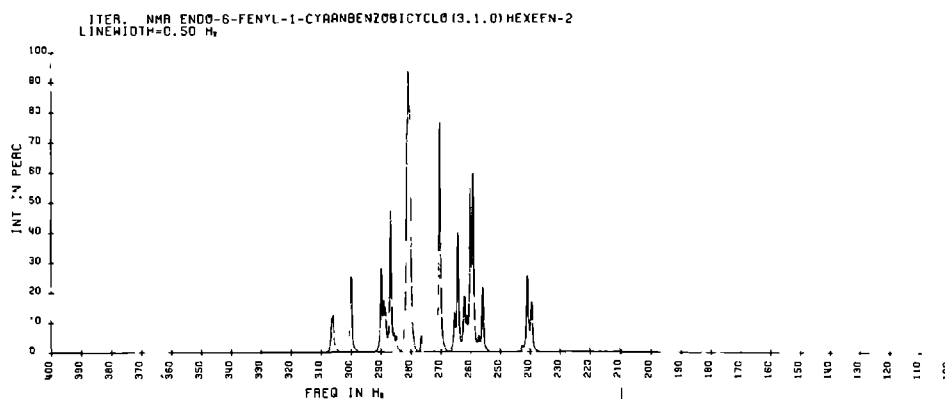
a.



b.



c.



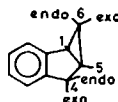
a: mengsel *endo*- en *exo*-29; b: geïtereerd ^1H -NMR spectrum *exo*-29;
c: geïtereerd ^1H -NMR spectrum *endo*-29.

Tabel V.2: ^1H -NMR shifts en koppelingsconstanten van de alifatische protonen van benzo-bicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaten, gemeten in CDCl_3 , resp. in ppm en Hz.

Benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2	H_4 <i>endo</i>	H_4 <i>exo</i>	H_5	H_6 <i>endo</i>	H_6 <i>exo</i>	$J_{4endo,4exo}$	$J_{4exo,5}$	$J_{5,6exo}$	$J_{5,6endo}$	$J_{4endo,5}$
6- <i>endo</i> -fenyl-1-cyaan (<u>29</u>)	2,80	3,19	2,93	-	3,18	17,4	6,6	7,5	-	0
6- <i>exo</i> -fenyl-1-cyaan (<u>29</u>)	3,13	3,53	3,04	2,15	-	17,1	6,6	-	5,4	0
6- <i>endo</i> -fenyl-1-carbomethoxy (<u>33</u>)	2,72	3,20	2,78	-	3,41	17,7	6,9	9,0	-	0,9
6- <i>endo</i> -fenyl-1-methyl (<u>36</u>)	2,57	3,11	1,98	-	2,34	17,1	6,8	7,8	-	0
6- <i>exo</i> -fenyl-1-methyl (<u>36</u>)	2,26	2,69	$\sim 2,1$	$\sim 2,1$		15,0	7,0			
6- <i>endo</i> -fenyl-1-chloor*	2,62	3,28	2,60	-	3,09	16,5	6,0	8,0	-	0
6- <i>exo</i> -fenyl-1-chloor*	3,05	3,55	2,60	2,00	-	16,5	6,0	-	5,0	0
6- <i>endo</i> -fenyl-1-trifluormethyl**	2,76	3,24	2,62	-	3,03	17,5	6,7	9,3	-	0
6- <i>exo</i> -fenyl-1-trifluormethyl**	3,04	3,62	2,19	2,86	-	17,1	6,3	-	5,7	0

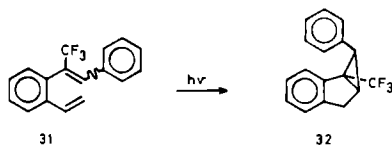
* zie hoofdstuk II

**zie hoofdstuk III



bestraling van een oplossing van 31 in hexaan *zonder* ontluchting met argon, dus in aanwezigheid van de in hexaan aanwezige zuurstof werd na 5 uur bestralen 14% 32 en 6% fenanthreen derivaat aangetroffen. Bij bestraling van een zelfde oplossing met een overmaat jodium werd slechts ongeveer 2% 32 en 70% fenanthreen derivaat gevonden. De fenanthreen derivaten, volgens de NMR-spec- tra een mengsel van 9-trifluormethylfenanthreen en 1-vinyl-9-tri- fluormethylfenanthreen, werden niet geïsoleerd, maar herkend en toegekend op grond van het karakteristieke aromatische NMR-patroon met o.a. de baaiprotonen bij $\sim 8,5$ ppm.

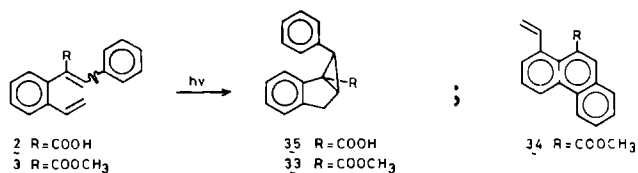
Schema V.5



V.4.3 *cis*- α -carbomethoxy-2-vinylstilbeen (3)

cis- α -carbomethoxy-2-vinylstilbeen (3) opgelost in hexaan ($\sim 10^{-3}$ M) werd onder argon atmosfeer gedurende 3 uur bij 300 nm bestraald. Het verkregen fotostationaire evenwichtsmengsel bestond uit een 3:1 *cis/trans* isomerenmengsel. Bij bestraling onder dezelfde omstandigheden en in dezelfde hoeveelheden als voor 1 gaf 3 na 24 uur bij 300 nm totale omzetting van de uitgangsstof in *endo*-6-fenyl-1-carbomethoxybenzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 (33). De *exo*-verbinding werd niet aangetroffen in het reactiemengsel. De toekenning van de structuur werd op dezelfde gronden gedaan als voor de voor- gaande verbinding (zie tabel V.2). Naast 33 werd slechts polymeer aangetroffen. Het eventueel door oxidatie van het 4a,4b-dihydro- fenanthreen derivaat te verwachten 1-vinyl-10-carbomethoxyfena- nthreen (34) werd niet gevonden (schema V.6). Verbinding 33 werd gezuiverd en geïsoleerd m.b.v. kolomchromatografie. De precursor van 3, het overeenkomstige carbonzuur 2, gaat onder dezelfde omstan- digheden ook over in benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaat 35. In de praktijk zijn de bestralingsexperimenten echter uitgevoerd met de ester in verband met een grotere geschiktheid voor scheiding

Schema V.6

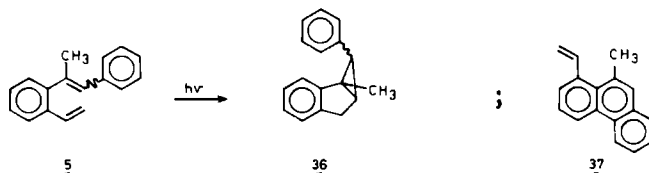


via kolomchromatografie. Bestraling van 33 bij 254 nm onder anaerobe omstandigheden ter verkrijging van de *exo*-isomeer resulteerde slechts in niet-geïdentificeerde producten, mogelijk als gevolg van het ontleden van de carbomethoxy substituent.

V.4.4 α -methyl-2-vinylstilbeen (5)

Bestraling van α -methyl-2-vinylstilbeen (5) in zeer kleine hoeveelheden onder anaerobe omstandigheden bij 300 nm leidde reeds na 1,5 uur tot volledige omzetting, zoals uit het NMR-spectrum bleek tot \pm 90% fotoproduct. Na kolomchromatografie en dunnelaag scheiding van het 1:1 *endo*/*exo*-6-fenyl-1-methylbenzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 mengsel werd allereerst *exo*-6-fenyl-1-methylbenzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 (*exo*-36) verkregen. De band met de kleinere R_f -waarde bleek de *endo*-isomeer (*endo*-36) te bevatten. De structuur van deze isomeren werd op dezelfde wijze eenduidig vastgesteld, zoals eerder werd beschreven (zie schema V.7). Ook hier werd geen fenanthreen derivaat 37 gevormd.

Schema V.7



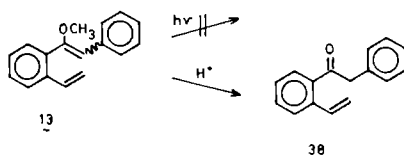
Uit kortere bestralingen dan 3/4 uur bleek, dat ook deze *exo*- en *endo*-isomeer 36 worden gevormd uit een fotostationair mengsel van *cis*- en *trans*-5 (3:2).

V.4.5 α -methoxy-2-vinylstilbeen (13)

α -methoxy-2-vinylstilbeen (13) werd in kleine hoeveelheden bestraald. Reeds na korte tijd heeft zich een fotostationair even-

wicht ingesteld (*cis:trans* als 3:1). Zowel de *cis*- als de *trans*-isomeer zijn uit dit mengsel geïsoleerd. Langere bestraling leidde voor een enkel experiment wel tot afname van de hoeveelheid uitgangsstof, echter niet tot benzobicyclo[3.1.0]- of benzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 derivaten. Ook na zorgvuldige kolomchromatografie zijn geen concrete producten geïsoleerd; er werden slechts polymere producten gevonden (schema V.8).

Schema V.8



In hoofdstuk II is reeds gewezen op de gevoeligheid van deze vinylether voor de aanwezigheid van zuur. Verbinding 13 blijkt dus fotostabiel, slechts bij zeer lange bestraling vindt gedeeltelijk de vorming van 2-vinylfenylbenzylketon (38) plaats en treden degradatieproducten van 13 en fotoproducten van 38⁶ op.

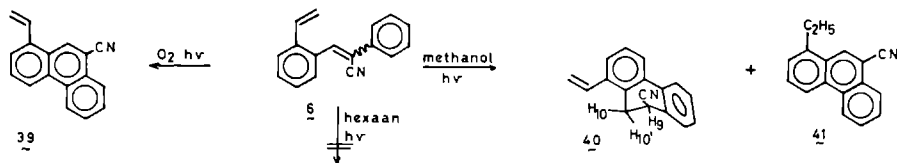
V.5 RESULTATEN VAN DE BESTRALING VAN β -GESUBSTITUEERDE 2-VINYLS- STILBENEN

V.5.1 *trans*- β -cyaan-2-vinylstilbeen (6)

trans- β -cyaan-2-vinylstilbeen (6) werd bestraald in 10^{-3} M oplossingen in hexaan, nadat deze met argon ontlucht waren, bij 300 nm. Zowel korte bestraling (7 uur) als langdurige bestraling (84 uur) voor grotere hoeveelheden, resulteerde slechts in een *cis-trans* isomerenmengsel van 6, waarvan de samenstelling overeenkomt met die der fotostationaire toestand (*cis:trans* als 2:1). Ook bestralingen met behulp van een sensitizer, zoals benzofenon, leidde niet tot de vorming van benzobicyclo[2.1.1]- of benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaten. Ook hierbij werd slechts *cis* \rightleftharpoons *trans* isomerisatie waargenomen. Slechts door onvolledige verwijdering van zuurstof kon een bestralingsproduct in hexaan worden aangetoond, nl. 1-vinyl-9-cyaanfenanthreen (39), dat ont-

stond door oxidatie van het intermediair gevormde 4a,4b-dihydro-fenanthreen (zie schema V.9).

Schema V.9

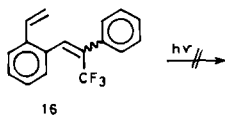


Werd echter β -cyaan-2-vinylstilbeen bestraald in methanol onder anaerobe omstandigheden bij 300 nm, dan verschenen twee nieuwe fotoproducten. Na 7 uur bestralen werden 35% 1-vinyl-9-cyaaan-9,10-dihydrofenanthreen (40) en 35% 1-ethyl-9-cyaaanfenanthreen (41) in het reactiemengsel aangetroffen. Na langdurige bestralingen werd slechts 1-ethyl-9-cyaaanfenanthreen (41) uit het bestralingsmengsel geïsoleerd.

De toekenning van de structuur is gebaseerd op de gelijkvormigheid van het NMR-spectrum van 40 met dat van 9-cyaaan-9,10-dihydrofenanthreen⁷ en op de mogelijkheid tot vorming van dergelijke verbindingen uit α -gesubstitueerde stilbenen, zoals aangetoond door Op het Veld⁸. De UV- en NMR-spectra van 41 komen overeen met die van 9-cyaaanfenanthreen.

V.5.2 β -trifluormethyl-2-vinylstilbeen (16)

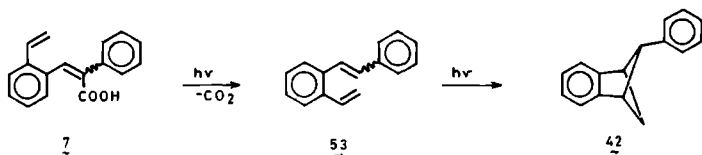
β -trifluormethyl-2-vinylstilbeen (16) werd in kleine hoeveelheden opgelost in hexaan (2×10^{-3} M) onder argon atmosfeer bestraald bij 300 nm. Zowel na korte als lange bestralingen tot 22 uur bleek, dat de uitgangsstof onveranderd aanwezig was. Slechts de instelling van een fotostationair evenwichtsmengsel had plaatsgevonden, waarin de *cis-trans* verhouding 2:1 bedroeg. Na lange bestraling vond wel langzame degradatie van de uitgangsstof plaats (zie schema V.10).



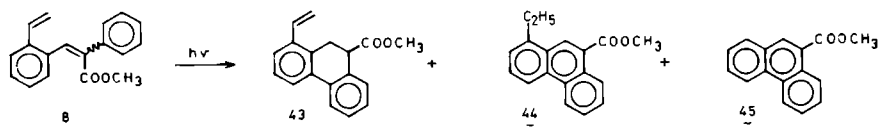
V.5.3 2-vinylstilbeen- β -carbonzuur (7)

2-vinylstilbeen- β -carbonzuur (7) werd in 1,5 l (10^{-3} M) benzeen/hexaan mengsel (1:5) onder argon atmosfeer bestraald bij 300 nm. Na 31 uur bestralen bleek naast uitgangsstof en polymeer ongeveer 15% *exo*-5-fenylbicyclo[2.1.1]hexeen-2 (42) in het reactiemengsel aanwezig te zijn. Dit [2+2]-cycloadditie product kon via zorgvuldige kolomchromatografie worden gezuiverd. De toekenning van de structuur berust op de gelijkenis van het NMR-spectrum van 42 met dat van *exo*-5-fenylbicyclo[2.1.1]hexeen-2, zoals dat uit 2-vinylstilbeen (53) werd verkregen² (zie schema V.11).

Schema V.11



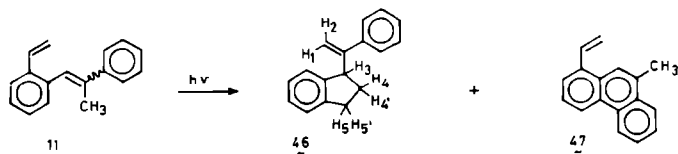
β -carbomethoxy-2-vinylstilbeen (8), opgelost in een hexaan/methanol mengsel (10:1), werd met argon ontlucht en bij 300 nm gedurende 17 uur bestraald. Behalve een *cis-trans* isomerenmengsel (3:2) van de uitgangsstof 8 werd ongeveer 14% 1-vinyl-9-carbomethoxy-9,10-dihydrofenanthreen (43), 24% 1-ethyl-9-carbomethoxyfenanthreen (44) en een kleine hoeveelheid 9-carbomethoxyfenanthreen (45) aangetroffen. De laatste drie fotoproducten vertoonden wat betreft hun NMR-spectra overeenkomst met de fotoproducten van β -cyaan-2-vinylstilbeen (6). Verbinding 45 kon worden vergeleken met de bekende NMR-gegevens van de authentieke verbinding. Vanwege de labiliteit van de carbomethoxy-groep en de grote onderlinge gelijkenis in polariteit konden slechts verrijkte mengsels van deze verbindingen worden verkregen (zie schema V.12).



V.5.4 *trans*- β -methyl-2-vinylstilbeen (**11**)

trans- β -methyl-2-vinylstilbeen (**11**), opgelost in 1 l hexaan (10^{-3} M), werd gedurende 71 uur onder argon atmosfeer bestraald bij 300 nm. Analyse van het NMR-spectrum duidde op aanwezigheid van ongeveer 63% 1-(1-indanyl)-1-fenyletheen (**46**) en een zeer kleine hoeveelheid 1-vinyl-9-methylfenanthreen (**47**) en *cis*- en *trans*-**11** (zie schema V.13).

Schema V.13

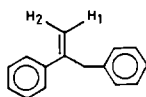


Aangezien de zuivering van **46** via kolomchromatografie erg moeilijk is vanwege de geringe scheiding tussen **46** en de uitgangsstof, is deze verbinding bestraald tot totale omzetting van de uitgangsstof. Herhaalde malen chromatograferen gaf dan uiteindelijk zuiver **46**.

De toekenning van de in schema V.12 weergegeven structuur is gebaseerd op de analyse van het NMR-spectrum en vergelijking met 1-gesubstitueerde indanen, zoals 1-amino- en 1-carboxy-indaan⁹. Ontkoppelingsexperimenten door selectieve instraling op de frequenties van de afzonderlijke protonen gaven ten slotte het volgende beeld: Het ¹H-NMR-spectrum van **46** vertoont een dublet bij 5,33 ppm, dat toegekend wordt aan H₂. De koppeling van dit dublet bedraagt 1,35 Hz en wordt ook gevonden in het multiplet bij 4,90 ppm, dat bovendien een long-range koppeling met H₃ ($J_{2,3}=1,1$ Hz) vertoont en als het signaal van H₁ wordt toegekend. Proton H₃ bij 4,32 ppm vertoont behalve de genoemde long-range koppeling een

multiplet als het X-gedeelte van een ABX spectrum. De vier protonen H_4 , H_4' , H_5 en H_5' worden waargenomen bij respectievelijk 1,75-2,58 ppm en 2,78-3,00 ppm. De toekenning van de signalen van de vinyl protonen H_1 en H_2 is in overeenstemming met de toekenning door Baumgardner¹⁰ voor de proton shifts van 2,3-difenypropene (zie figuur V.2), nl. H_2 bij 5,45 en H_1 bij 4,99 ppm. Dit is gedaan

Figuur V.2



op grond van het "deshielding" effect van de fenyl groep - aangenomen dat deze in het vlak van het ethyleen ligt - op H_2 , zodat dit proton bij lager veld resoneert.

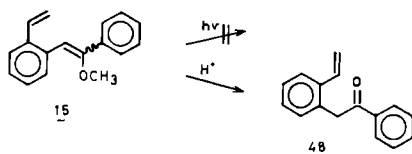
Fotoproduct 47 is herkend op grond van de karakteristieke fenanthreen-achtige NMR-spectra.

Eveneens vertoonde 47 grote overeenkomst met 1-vinylfenanthreen, een fotoproduct van 2-vinylstilbeen².

V.5.5 β -methoxy-2-vinylstilbeen (15)

Bestraling van β -methoxy-2-vinylstilbeen (15), opgelost in methanol, benzeen of ether, onder anaerobe omstandigheden bij 300 nm, leidde ook na bestralingstijden van 66 uur niet tot fotoproducten. Slechts *cis* \rightleftharpoons *trans* isomerisatie werd waargenomen (*cis*: *trans* als 11:9). Vanwege de zuurgevoeligheid van 15 moeten de bestralingen worden uitgevoerd in strikt neutraal of licht basisch milieu. In ether en methanol ontstaat tijdens de bestraling en mogelijk ook tijdens het opwerken van de bestraalde oplossing 2-vinylbenzylfenylketon 48 (zie schema V.14), dat onder deze bestralingsomstandigheden eveneens fotochemisch kan worden omgezet⁶.

Schema V.14

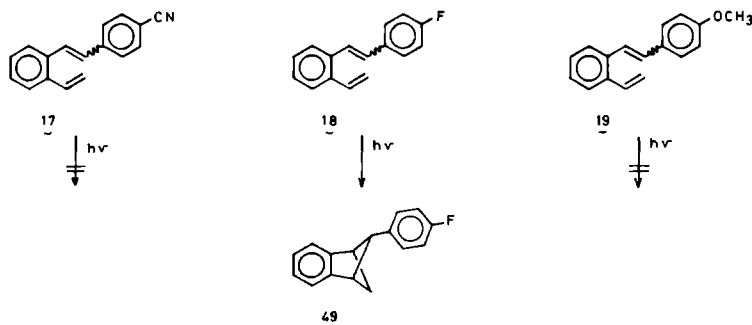


V.6 RESULTATEN VAN DE BESTRALING VAN OP DE FENYLRING GESUBSTITUEERDE 2-VINYLSILBENEN

V.6.1 *trans*-4'-fluor-2-vinylstilbeen (18)

Bestraling van *trans*-4'-fluor-2-vinylstilbeen (18), opgelost in hexaan (10^{-3} M) bij 360 nm onder anaerobe omstandigheden gedurende 4 uur, leverde 23% *cis*-18, 47% *exo*-5-(4-fluorfenyl)benzobicyclo [2.1.1]hexeen-2 (49) en 29% polymeer. Bestraling bij 300 nm leidde tot ontleding van het gevormde 49 (zie schema V.14).

Schema V.15



V.6.2 4'-cyaan-2-vinylstilbeen (17) en 4'-methoxy-2-vinylstilbeen (19)

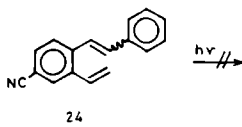
Bestraling van 4'-cyaan-2-vinylstilbeen (17) en 4'-methoxy-2-vinylstilbeen (19), opgelost in hexaan onder anaerobe omstandigheden, leidde niet tot omzetting. Na lange bestraling ontstonden wel degradatie producten. Ook deze verbindingen blijken derhalve fotostabiel (zie schema V.15). Verbinding 19 bestraald in aanwezigheid van azijnzuur of trifluorazijnzuur leverde eveneens slechts een fotostationair *cis-trans* mengsel zonder omzetting van de uitgangsstof.

V.6.3 4-cyaan-2-vinylstilbeen (24)

4-cyaan-2-vinylstilbeen (24) werd onder anaerobe omstandigheden in kleine hoeveelheid bestraald gedurende een $\frac{1}{2}$ uur. Analyse van het residu, na indampen van de bestraalde oplossing, toonde de aanwezigheid van een *cis-trans* isomerenmengsel (*cis:trans* als 2:1).

Na 4 uur bestralen bleek de uitgangsstof afwezig en volledig omgezet in niet-identificeerbare (polymere) producten (zie schema V.16).

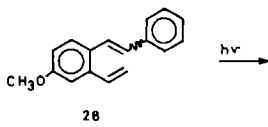
Schema V.16



V.6.4 4-methoxy-2-vinylstilbeen (28)

4-methoxy-2-vinylstilbeen (28) werd opgelost in hexaan ($\sim 10^{-3}$ M) en onder argon atmosfeer bij 300 nm gedurende 3 uur bestraald. Uit het NMR-spectrum bleek een 1:1 *cis-trans* isomerenmengsel aanwezig te zijn, bij langere bestraling is meer *cis*-28 aanwezig. Na 15 uur bestralen onder dezelfde omstandigheden had totale omzetting plaatsgevonden. Ondanks vele pogingen om zuivere fracties te verkrijgen van verbindingen, die volgens de in het NMR-spectrum aanwezige signalen tussen 2,0 en 4,0 ppm mogelijk de aanwezigheid van een benzobicyclohexeen-2 derivaat betekenden, werd na herhaalde malen dunnelaag chromatografie niet een dergelijke fractie verkregen. De verschillende patronen werden vergeleken met de NMR-spectra van *exo*- en *endo*-6-fenylbenzobicyclo[3.1.0]hexeen-2, *endo*- en *exo*-6-fenylbenzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 en met dat van 3-fenyl-1,2-dihydronaftaleen en indeen derivaten. Hoewel de indruk bestaat, dat een patroon overeenkomend met dat van een benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 verbinding het best voldoet, kon dit niet met zekerheid worden vastgesteld (schema V.17).

Schema V.17



V.7.1 De fotoproducten van de α -gesubstitueerde 2-vinylstilbenen

Samen met de α -gesubstitueerde 2-vinylstilbenen uit hoofdstuk I t/m III, respectievelijk α -fenyl-2-vinylstilbeen (50), α -chloor-2-vinylstilbeen (51) en α -trifluormethyl-2-vinylstilbeen (31) blijken de in dit hoofdstuk besproken α -gesubstitueerde 2-vinylstilbenen (2, R=COOH; 1, R=CN; 3, R=COOCH₃; 5, R=CH₃ en 13, R=OCH₃) met uitzondering van 13 bij bestraling bij 300 nm (of 360 nm) over te gaan in 1-gesubstitueerde 6-fenylbenzobicyclo [3.1.0]hexeen-2 derivaten. De analyse van de bestraalde oplossingen leverde geen enkele aanwijzing voor de aanwezigheid van benzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 derivaten. Aangezien de substituenten gekozen zijn vanwege hun grote verschillen in electronegativiteit (zie tabel V.3, waarin de chemische verschuiving van H _{β} een duidelijke indicatie geeft van het elektronisch effect van de substituent, aangezien alle andere groepen gelijk zijn), zou nu reeds geconcludeerd kunnen worden, dat deze verschillen niet bepalend zijn voor het type fotoproduct, behalve misschien voor 13.

Tabel V.3: Electronische en sterische parameters van α -gesubstitueerde 2-vinylstilbenen in relatie met foto-isomerisatie- en fotoproductsamenstelling

α R	$\delta H_{\beta cis}$	$\delta H_{\beta trans}$	fotostat. <i>cis/trans</i>	<i>endo/exo</i> [3.1.0]	v.d.Waalsstraal
OCH ₃ <u>13</u>	5,59	5,59	1,3	-	>2,0 ^b
CH ₃ <u>5</u>	6,47	6,37	1,5	1,0	2,0 ^a
H <u>53</u>	6,65	6,65	2,0	-	1,2 ^a
Cl <u>51</u>	7,00	6,64	3,0	0,5	1,8 ^d
COOCH ₃ <u>3</u>	7,89	6,73	3,0	∞	2,5 ^b
CF ₃ <u>31</u>		6,84	3,0	∞	2,2 ^b
CN <u>1</u>	7,37	7,11	3,0	0,5	2,1 ^{*b}
COOH <u>2</u>	7,97			∞	2,5 ^b

*in lengterichting

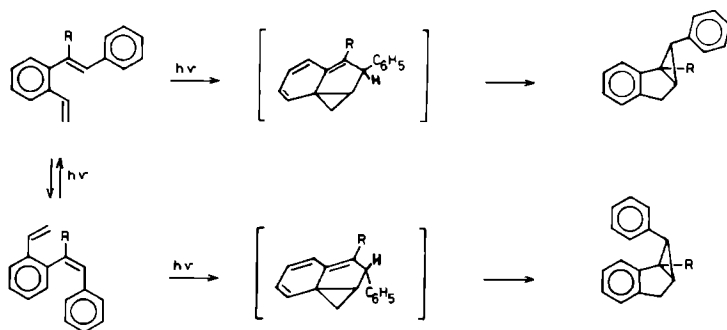
^auit: tabel van der Waalsstralen, Handbook of Chemistry and Physics.

^bberekend m.b.v. tabel van der Waalsstralen, Handbook of Chemistry and Physics en tabel bindingsafstanden.

Uit het voorgaande blijkt eveneens het opmerkelijke feit, dat α -trifluormethyl-2-vinylstilbeen (31), α -carbomethoxy-2-vinylstilbeen (3) en α -carbonzuur-2-vinylstilbeen (2) omgezet worden in een enkel fotoproduct, nl. de *endo*-6-fenyl-1-gesubstitueerde benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaten 32, 33 en 35. De overige α -gesubstitueerde 2-vinylstilbeen derivaten geven na bestraling echter een mengsel van *endo*- en *exo*-6-fenyl-1-gesubstitueerde benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaten. Bestraling van *endo*-6-fenyl-1-trifluormethylbenzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 (32) in hexaan bij 254 nm leidt tot *exo*-32. Hieruit kan worden geconcludeerd dat de benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 verbindingen kunnen isomeriseren, zoals eerder is aangetoond¹¹. Echter bij 300 nm wordt een dergelijke foto-isomerisatie onwaarschijnlijk vanwege de zeer geringe absorptie van deze derivaten (zie UV-spectra). Zeker kan een dergelijke isomerisatie niet plaatsvinden tijdens de omzetting van α -chloor-2-vinylstilbeen (51) in *endo*- en *exo*-6-fenyl-1-chloorbenzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 (52), daar dit gebeurt met licht van 360 nm. Uitsluiting van de mogelijkheid tot foto-isomerisatie heeft consequenties voor de configuraties van de moleculen die bij deze reactie betrokken zijn. Tot nu toe werd alleen de *cis*-configuratie verantwoordelijk geacht voor de benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 vorming².

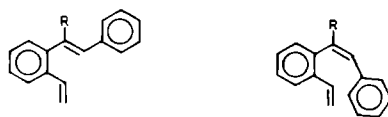
In hoofdstuk I is het mechanisme voor de benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 vorming, vanuit de *cis*-isomeer van het 6-methyl-2-vinylstilbeen via een "concerted" [4+2]-cycloadditie, uiteengezet. In een dergelijk proces leidt de *cis*-isomeer tot een *endo*-6-fenylbenzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaat. Toepassing van het mechanisme op de *trans*-isomeer leidt derhalve tot de overeenkomstige *exo*-isomeer. Aangezien de reactie vanuit de *trans*-isomeer niet onmogelijk is, zoals is gebleken in hoofdstuk I voor de verbinding 19 en 22 en in hoofdstuk II voor 2-(α -chloorvinyl)stilbeen (13), lijkt dit mechanisme een reëelere mogelijkheid dan de aanname van een geheel ander reactiemechanisme voor deze 2-vinylstilbeen derivaten (zie schema V.18).

De waarneming, dat drie verbindingen (2, 3 en 51) geen *exo*-6-fenylbenzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 geven, terwijl ze evenals 1 sterk zuigende substituenten bevatten, geeft aan, dat de



oriëntering aan C_6 niet wordt bepaald door het electronegatieve karakter van de substituent. Veel meer lijkt hier de grootte van de groep bepalend te zijn voor dit effect (zie tabel V.3 met de van der Waalsstralen). Juist de substituenten $COOH$, $COOCH_3$ en CF_3 bezitten een wat grotere van der Waalsstraal. Ondanks het feit dat voor 1 en 51 de *cis-trans* verhouding groot is, wordt meer *exo*-derivaat gevormd uit de *trans*-isomeer. Voor deze gevallen is de snelheid vanuit de *trans*-configuratie dus duidelijk groter. Bij 2, 3 en 51 wordt in het geheel geen *exo*-derivaat gevormd, ondanks dezelfde *cis-trans* verhouding. Door deze substituenten moet daarom de conformatie in de *trans*-isomeer ongunstiger zijn geworden voor een [4+2]-cycloadditie.

Schema V.19



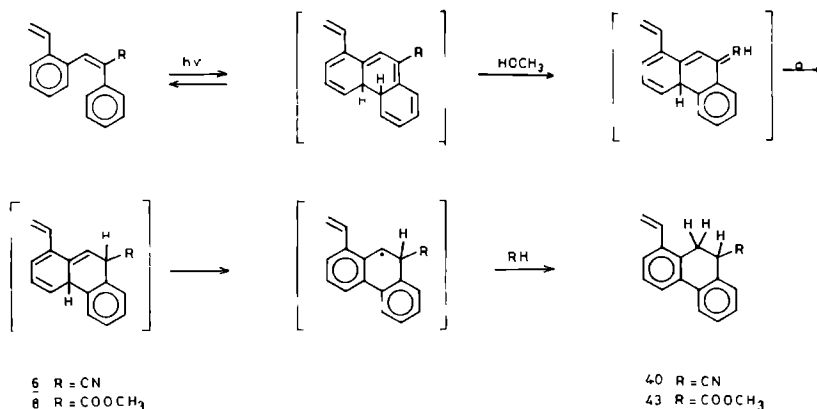
Dit is inzichtelijk bij conformatie b, waaruit benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 wordt verkregen. Hierin zal bij voldoende grootte van R de *trans*-isomeer meer sterische invloed ondervinden, zowel op de α - als op de β -ring, dan de *cis*-isomeer, die alleen invloed op de α -ring ondervindt. Vergelijk bijv. de grotere thermodynamische stabiliteit van de *cis*-isomeer van α -trifluormethylstilbeen met die van de *trans*-isomeer¹² (schema V.19).

Bestraling van α -trifluormethyl-2-vinylstilbeen (31) onder de gebruikelijke omstandigheden, echter in aanwezigheid van O_2 , TCNE en I_2 tonen aan dat naast het verwachte oxydatieproduct van het 4a,4b-dihydrofenanthreen (het 9-trifluormethylfenanthreen en/of het 1-vinyl-9-trifluormethylfenanthreen) het benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 32 ontstaat. Het ontstaan van 32 in een milieu dat radicaal afvangers bevat, geeft aan dat 32 niet via een radicaal mechanisme ontstaat, hetgeen de geponeerde concerted [4+2]cycloadditie ondersteunt. Een tweede conclusie luidt, dat de reactiesnelheden uit de twee reactieve conformeren, die beschreven kunnen worden als conformatie b van de *cis*-isomeer en de conformaties c en d van de *cis*-isomeer, respectievelijk als precursors voor de [4+2]cycloadditie en de electrocycliseringsreactie ongeveer even groot zijn.

Experimenteel lijken de bestralingstijden voor totale omzetting toe te nemen met een toename in electronegativiteit van de substituent. Een verklaring voor dit verschijnsel is vanwege het grote aantal fotochemische en fotofysische processen betrokken bij de reactie zonder nader onderzoek moeilijk te geven.

V.7.2 Fotoproducten der β -gesubstitueerde 2-vinylstilbenen

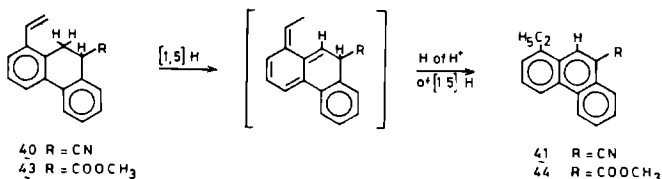
Uit paragraaf V.6 is duidelijk gebleken, dat de β -gesubstitueerde 2-vinylstilbenen fotochemisch niet reageren tot benzo-bicyclo[2.1.1]- of benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaten, maar fotostabiel zijn of een fotoreactie geven die eigen is aan de substituent. Ook het in hoofdstuk II behandelde fotochemisch gedrag van β -chloor-2-vinylstilbeen geeft aan dat de fotoproducten een gevolg zijn van de eigenschap van de substituent; in dit geval een C-Cl banddissociatie. Zo kan ook de vorming van de 1-vinyl-9-gesubstitueerde 9,10-dihydrofenanthreenen uit 6 en 8 worden verklaard, naar analogie met het fotochemisch gedrag van α -cyaan- en α -carbomethoxystilbeen, zoals onderzocht door Op het Veld⁸. De enoliseerbaarheid der cyaan- en carbomethoxy-groep maakt dit type fotoreactie mogelijk (zie schema V.20). In afwijking met de resultaten van Op het Veld voor α -cyaanstilbeen blijkt 6 de 9,10-dihydrofenanthreen vorming echter reeds te geven in methanol zonder toevoeging van zuur. Waarschijnlijk speelt hier niet de basiciteit van de



cyaan-groep de belangrijkste rol, maar de geringe electronendichtheid van de ethyleenband, evenals dat het geval is bij de vorming van het fotoproduct van α,β -dicyaanstilbeen: het 9,10-dicyaan-9,10-dihydrofenanthreen, door anaerobe bestraling in benzeen¹³.

Het ontstaan van de 1-ethyl-9-gesubstitueerde fenanthrenen 41 en 44 kan worden verklaard met een [1,5-H]-verschuiving in het overeenkomstige 9,10-dihydrofenanthreen 40 en 43 (zie schema V.21). Blijkbaar ontstaan hierdoor thermodynamisch meer stabiele verbindingen.

Schema V.21



De aanwezigheid van 1-vinyl-9-gesubstitueerde derivaten is een gevolg van oxidatie van het intermediair gevormd 4a,4b-dihydrofenanthreen door residuele zuurstof in de oplossing. Voor $R = \text{COOCH}_3$ leidt een dergelijke oxidatie ook tot sluiting op de 2-positie met als gevolg de vorming van 9-carbomethoxyfenanthreen (45)

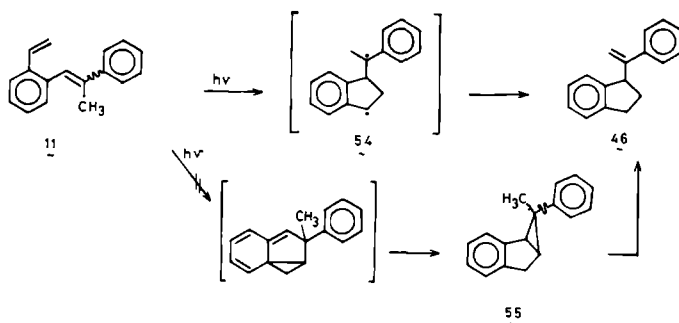
(schema V.12).

Ook de fotoreactie van 2-vinylstilbeen- β -carbonzuur (7) is een duidelijk voorbeeld van een reactie als gevolg van de aard van de substituent. Verlies van CO_2 levert het 2-vinylstilbeen (53) en *exo*-5-fenylbenzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 (42) het bijbehorend fotoproduct.

De inertie van de CF_3 - en OCH_3 -groep toont duidelijk, dat β -gesubstitueerde 2-vinylstilbenen niet reactief zijn in de zin van benzobicyclo [2.1.1]- of [3.1.0]hexeen-2 vorming. Slechts de instelling van een fotostationair evenwichtsmengsel vindt plaats. Evenals α -methoxy-2-vinylstilbeen is β -methoxy-2-vinylstilbeen (15) gevoelig voor waterstofionen, waardoor 1-vinylbenzylfenylketon (48) kan ontstaan.

Bij beschouwing van de mechanismen, die tot het 1-(1-indanyl)-1-fenylethyleen (46) leiden vanuit β -methyl-2-vinylstilbeen, is waarschijnlijk sprake van een fotoreactie van het 2-vinylstilbeen als chromofoor in combinatie met de aard van de substituent (zie schema V.22).

Schema V.22



Verbinding 46 kan ontstaan uit het type biradicaal 54 voorkomend in het mechanisme van de benzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 vorming door proton-overdracht van de methylgroep (zie hoofdstuk I). Minder waarschijnlijk is het ontstaan van 46 uit een benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaat 55 zoals is weergegeven in schema V.22, daar 6-methyl-gesubstitueerde benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaten overgaan in 2-indanyl-gesubstitueerde derivaten als gevolg van grote stabiliteit van het intermediaire biradicaal, ontstaan door

verbreking van de C_1-C_6 binding¹¹. β -Methyl-2-vinylstilbeen (11) zou derhalve enig inzicht kunnen verschaffen in de beïnvloeding van de benzobicyclo-hexeen-2 vormende fotoreactie. Daar echter 11 de enige uit de groep β -gesubstitueerde 2-vinylstilbenen is, die een dergelijke reactie vertoont, is het moeilijk de oorzaak voor dit exclusieve gedrag vast te stellen. Vanuit sterisch oogpunt behoort de CH_3 -substituent tot de kleinere groepen in vergelijking met de overige substituenten. Samen met de mogelijkheid tot waterstofatoom-overdracht zou dit de oorzaak van deze exclusieve fotoreactie kunnen zijn. Vanuit electronisch oogpunt kunnen de CH_3 - en de OCH_3 -substituent gerekend worden tot radicaalstabilisatoren t.o.v. de overige substituenten en derhalve de oorzaak van deze fotoreactie kunnen zijn. Het niet-reageren van β -methoxy-2-vinylstilbeen (15) kan dan waarschijnlijk worden verklaard door verhinderend van de fotoreactie om sterische redenen, evenals is waargenomen voor 2',6'-digesubstitueerde 2-vinylstilbenen².

V.7.3 Fotoproducten van de para-gesubstitueerde 2-vinylstilbenen

De verbindingen 4'-cyaan (17), 4'-fluor (18) en 4'-methoxy-2-vinylstilbeen (19) en 4-cyaan (24) en 4-methoxy-2-vinylstilbeen (28) werden gesynthetiseerd vanwege het zuiver electronisch effect, dat substituenten in deze positie op het fotochemisch gedrag van de 2-vinylstilbeen moeten hebben door uitsluiting van het sterische effect. Mogelijke effecten van deze substituenten op fotofysische processen zijn uiteraard niet uit te sluiten. Bovendien verlengen zowel de $-CN$ als de $-OCH_3$ groep de conjugatie, waardoor niet altijd even goed vergelijkbare chromofore systemen zijn verkregen. Conformationeel zullen deze derivaten grote overeenkomst vertonen met 2-vinylstilbeen, omdat de mate van sterische hindering in deze moleculen voor alle dezelfde zal zijn. 4'-Fluor-2-vinylstilbeen (18) en 4'-methyl-2-vinylstilbeen (56) (uit hoofdstuk III) reageren op dezelfde manier als het ongesubstitueerde 2-vinylstilbeen (53). De verbindingen 4- en 4'-cyaan-2-vinylstilbeen (17 en 24) en 4- en 4'-methoxy-2-vinylstilbeen (19 en 28) blijken niet tot benzobicyclo[2.1.1]- of benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaten te reageren, maar zijn fotostabiel al vindt na enige tijd wel polymeri-

satie plaats of ontstaan na langere tijd niet-geïdentificeerde producten. Ook bestraling van 19 in aanwezigheid van azijnzuur of trifluorazijnzuur leidde niet tot omzetting van het uitgangsubproduct. Vermindering van de π -bijdrage van het non-bonding elektronenpaar aan het aromatische systeem door binding van een H^+ van bovengenoemde zuren heeft derhalve geen invloed op de reactiviteit van de substituent. Eenzelfde resultaat voor 2-vinylstilbenen met substituenten die een zo tegengesteld effect hebben, is op het eerste gezicht vreemd. De substituent kan echter, zoals hierboven is vermeld, behalve beïnvloeding van de chemische reactiviteit ook de fotofysische processen beïnvloeden, met name de levensduur van de aangeslagen toestand. Güsten¹⁴ *e.s.* vonden bij de bepaling van de quantumopbrengst van fotocyclisering van 4-gesubstitueerde stilbenen kleine waarden voor de *p*-CN- en *p*-OCH₃-stilbenen en voor *p*-F- en *p*-CH₃-stilbenen relatief grote waarden. Uit deze en andere metingen concludeerden zij dat de stilbeensluiting tot dihydrofenanthreen verliep vanuit de grondtoestand en legden zij een relatie tussen de lichtabsorptie van de gesubstitueerde stilbenen en hun quantumopbrengst¹⁴. Zowel 17 als 19 bezitten een uitgebreider π -systeem dan 18 en 56, hetgeen blijkt uit een langgolvriger absorptie. Daar echter een reactie vanuit de grondtoestand niet aangenomen kan worden op grond van het vele onderzoek aan stilbenen (zie hoofdstuk I) moet het verschil in fotochemisch gedrag waarschijnlijk worden verklaard door het verschil in levensduur van de aangeslagen singlet toestand. Schulte-Frohlinde¹⁵ *e.a.* tonen een duidelijk verschil in levensduur van de aangeslagen singlet toestand tussen fluor- en methyl-gesubstitueerde naftalenen ($t_0 \sim 2 \cdot 10^{-7}$ s) enerzijds en methoxy- en cyaan-gesubstitueerde naftalenen ($4 \cdot 10^{-8}$) anderzijds. Echter 4-cyaanstilbeen gedraagt zich wat betreft de fotofysische processen identiek met stilbeen¹⁶.

V.8 CONCLUSIE

Concluderend kunnen de resultaten van dit hoofdstuk worden samengevat door te stellen, dat:

- 1⁰ Bij de α -gesubstitueerde 2-vinylstilbenen de vorming van een [4+2]-cycloadditieproduct de enige fotoreactie is. Er kan geen definitieve uitspraak worden gedaan of dat louter een gevolg is van het volume van de substituent.
- Wel lijkt de grootte van de substituent te bepalen of er *endo* of *endo*- en *exo*-6-fenylbenzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaten kunnen worden verkregen. Het fotostabiel zijn van α -methoxy-2-vinylstilbeen kan door electronische invloed bepaald zijn.
- 2⁰ Het niet reageren van de meeste β -gesubstitueerde 2-vinylstilbenen tot cycloadditie producten kan zowel een gevolg van electronische als van sterische aard zijn. Het reageren van β -methyl-2-vinylstilbeen zou op beide invloeden kunnen wijzen.
- 3⁰ Het fotostabiel zijn van enkele para-gesubstitueerde 2-vinylstilbenen zou aan een electronisch effect te wijten kunnen zijn. Dat hierover geen absolute uitspraak gedaan kan worden, wordt veroorzaakt door de eveneens aanwezige n- en π -electronenbijdrage in deze verbindingen.

Om verder inzicht te verkrijgen in de zuiver electronische effecten wordt in het volgende hoofdstuk aan de hand van MO berekeningen nader op de boven beschreven moleculen ingegaan.

V.9 EXPERIMENTEEL GEDEELTE

Zie hoofdstuk II.7.1 voor algemene gegevens.

V.9.1 Synthese van de uitgangsstoffen

α -cyaan-2-vinylstilbeen (1)

Volgens een in de literatuur beschreven methode¹⁷ werd in 50% opbrengst uit 2-methylbenzylcyanide en benzaldehyde, α -cyaan-2-methylstilbeen gesynthetiseerd, dat via de standaard methode, zoals beschreven in hoofdstuk II met NBS gebromeerd werd en vervolgens met trifenylfosfine in het fosfoniumzout werd omgezet. In een Wittig reactie met formaldehyde in ethanol en base werd het α -cyaan-2-vinylstilbeen (1) voornamelijk als *trans*-isomeer (60% opbrengst) verkregen (de *cis*-isomeer werd in grotere hoeveelheid verkregen

door bestraling: zie daar).

trans-1 (kleurloze olie): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 5,35 (dvd, H_2) 1H; 5,73 (dvd, H_1) 1H; 6,97 (dvd, H_3) 1H; 7,11 (s, H_β) 1H; 7,00-7,68 en 7,70-7,93 (m, H_{arom}) 9H ppm; $J_{1,2}=1,2$ Hz, $J_{1,3}=17,0$ Hz, $J_{2,3}=10,8$ Hz; UV λ_{max} (methanol) ($\log \epsilon$): 295 (4,15); 272 (4,04); 250 (4,03); m/e: 231 (M^+ , 31%), 230 (15), 206 (100), 191 (30); exacte massa: 231,106 \pm 0,003 theor. 231,105.

α -trifluormethyl-2-vinylstilbeen (31)

Zie voor synthese, spectroscopische en fotochemische eigenschappen van 31 hoofdstuk III.

α -carbomethoxy-2-vinylstilbeen (3)

Een Perkin condensatie van 2-methylfenylazijnzuur en benzaldehyde leverde volgens een methode uit de literatuur¹⁸ 2-methylstilbeen- α -carbonzuur (60% opbrengst, smp. 166-168°C). Deze verbinding werd via de standaard procedure met NBS omgezet in het bromide, dat vervolgens met trifenylfosfine reageerde tot het fosfoniumzout, dat in een Wittig reactie met formaldehyde in ethanol en base werd omgezet tot 2-vinylstilbeen- α -carbonzuur (2). Verestering vond plaats door oplossen van 2 in benzeen. Vervolgens werden methanol en zwavelzuur toegevoegd en het mengsel werd gedurende 3 uur aan een terugvloeiakoeler gekookt. Het ingedampte mengsel werd gescheiden via kolomchromatografie en leverde de *cis*-isomeer 3 in 40% opbrengst (de *trans*-isomeer 3 werd verkregen na bestralen: zie daar).

cis-2: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 5,24 (dvd, H_2) 1H; 5,63 (dvd, H_1) 1H; 6,69 (dvd, H_3) 1H; 7,00-7,89 (m, arom H) 9H; 7,97 (s, H_β) 1H; 11,60 (breed s, COOH) 1H; $J_{1,2}=1,5$ Hz, $J_{1,3}=17,5$ Hz, $J_{2,3}=17,5$ Hz.
cis-3: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 3,75 (s, OCH_3) 3H; 5,15 (dvd, H_2) 1H; 5,64 (dvd, H_1) 1H; 6,69 (dvd, H_3) 1H; 6,93-7,72 (m, arom H) 9H; 7,89 (s, H_β) 1H; J als voor 2. UV λ_{max} (methanol) ($\log \epsilon$): 276 (3,89), 260 (3,89), 252 (3,88), 202 (4,21); m/e (isomerenmengsel): 264 (M^+ , 49%), 233 (17), 232 (24), 231 (19), 220 (13), 205 (53), 204 (100), 203 (77), 202 (15), 201 (28).

α -methyl-2-vinylstilbeen (5)

5 gr (0,02 mol) 2-vinylstilbeen- α -carbonzuur (2) werd opgelost in

100 ml ether. Vervolgens werd 2,76 g (0,02 mol) lithiaaluminiumhydride (LiAlH_4) toegevoegd, waarna het mengsel gedurende 3 uur werd gekookt. Na uitschudden met water werd de etherlaag gescheiden van de waterlaag en gedroogd. Na afdampen van het oplosmiddel werd 1 g (0,004 mol) van het ruwe α -hydroxymethyl-2-vinylstilbeen (4) met 0,7 g (0,004 mol) *p*-tosylchloride en 0,47 g (0,006 mol) pyridine opgelost in 25 ml chloroform. Deze oplossing werd gedurende 16 uur geroerd en vervolgens werd water toegevoegd. Na uitschudden, scheiding en droging van de chloroformlaag werd de oplossing ingedampt. De achterblijvende olie, die het ruwe tosylaat bevat, werd opgelost in THF en met 10,2 gr LiAlH_4 gedurende 16 uur geroerd. Na opwerking als boven werd de achterblijvende olie via kolomchromatografie over silicagel en hexaan als loopmiddel gezuiverd. 350 mg *cis*- α -methyl-2-vinylstilbeen (5) werd als kleurloze olie als enige isomeer verkregen (39%).

cis-5: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 2,11 (d, CH_3) 3H; 5,13 (dvd, H_2) 1H; 5,62 (dvd, H_1) 1H; 6,47 (a, H_β) 1H; 6,80 (dvd, H_3) 1H; 6,80-7,37 (m, arom H) 8H; 7,51-7,62 (m, arom H) 1H; $J_{1,2}=1,2$ Hz, $J_{1,3}=17,4$ Hz, $J_{2,3}=10,8$ Hz; UV λ_{max} (methanol) (log ϵ): 248 (4,19), λ_{min} 227 (4,08); m/e (isomerenmengsel): 220 (M^+ , 100%), 208 (54), 207 (68), 206 (48), 205 (41), 204 (45), 203 (42), 202 (52), 193 (50), 191 (44), 178 (57); exacte massa: 220,125 \pm 0,003 theor. 220,125

α -methoxy-2-vinylstilbeen (13)

De synthese en spectroscopische gegevens van deze verbinding zijn vermeld in hoofdstuk II (zie ook tabel V.1).

β -cyaan-2-vinylstilbeen (6)

De synthese, de spectroscopische en fotochemische eigenschappen zijn vermeld in hoofdstuk III (zie ook tabel V.1).

β -trifluormethyl-2-methylstilbeen

Op de wijze zoals beschreven voor α -trifluor-2-methylstilbeen (hoofdstuk III) werd deze verbinding gesynthetiseerd uit trifluoracetofenon en 1,2-xylyltrifenylfosfoniumbromide. Na scheiding werden de *cis*- en *trans*-isomeer zuiver verkregen.

cis-isomeer (kleurloze olie): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 2,31 (s, CH_3)

3H; 7,08 (s, H_α) 1H; 7,13-7,30 en 7,30-7,70 (m, arom H) 9H;
UV λ_{max} (methanol): 258 (3,86), 203 (4,94); m/e: 263 (23%), 262 (M⁺, 100%), 261 (9), 247 (55), 231 (15), 227 (25), 193 (32), 179 (25), 178 (45), 154 (27).

trans-isomeer (kleurloze olie): ¹H-NMR (CDCl₃) δ (TMS): 2,29 (s, CH₃) 3H; 6,60-7,10 (m, arom H) 4H; 7,20 (s, arom H) 5H; 7,39 (q, H_α) 1H; ⁴J_{HF}=2,1 Hz; UV λ_{max} (methanol) (log ε): 248 (4,01); m/e: 263 (42%), 262 (M⁺, 100%), 261 (15), 247 (77), 248 (15), 227 (38), 193 (56), 192 (19), 191 (19), 179 (37), 178 (67), 165 (12).

β-trifluormethyl-2-vinylstilbeen (16)

Op de wijze zoals beschreven voor α-trifluormethyl-2-vinylstilbeen (31) (hoofdstuk III) werd 16 gesynthetiseerd vanuit β-trifluormethyl-2-methylstilbeen en vervolgens gescheiden.

cis-16 (kleurloze olie): ¹H-NMR (CDCl₃) δ (TMS): 5,38 (dvd, H₂) 1H; 5,66 (dvd, H₁) 1H; 6,91 (dvd, H₃) 1H; 6,67-7,80 (m, arom H) 9H; 7,47 (s, H_α) 1H; J_{1,2}=1,2 Hz, J_{2,3}=12,0 Hz, J_{1,3}=17,3 Hz; UV λ_{max} (methanol) (log ε): 315 (2,71), 278 (3,80), 260 (3,97)s, 234 (4,05), 214 (4,75).

trans-16: ¹H-NMR (CDCl₃) δ (TMS): 5,37 (dvd, H₂) 1H; 5,70 (dvd, H₁) 1H; 6,87 (dvd, H₃) 1H; 7,15 (s, H_α) 1H; 7,21-7,61 (m, arom H) 9H; koppelingen als voor *cis*-16; UV λ_{max} (methanol) (log ε): 315 (2,37)s, 270 (3,80)s, 247 (4,13), 200 (4,24), λ_{min} 219 (3,00); m/e: 263 (42%), 262 (M⁺, 100%), 261 (15), 247 (77), 248 (15), 227 (38,2), 193 (56), 192 (19), 191 (19), 179 (37), 178 (67), 165 (12).

2-vinylstilbeen-β-carbonzuur (7)

Op de wijze zoals beschreven voor 2-vinylstilbeen-α-carbonzuur (2) werd 7 gesynthetiseerd uitgaande van 2-methylbenzaldehyde en fenylazijnzuur. Het verkregen 2-methylstilbeen-β-carbonzuur (50% opbrengst, smp. 165-167°C) werd vervolgens omgezet in 7.

cis-7 (smp. 193,5-140°C na kristallisatie uit MeOH): ¹H-NMR (CDCl₃) δ (TMS): 5,40 (dvd, H₂) 1H; 5,63 (dvd, H₁) 1H; 6,66-7,53 (m, arom H + H₃) 10H; 8,20 (s, H_α) 1H; 12,20 (breed s, COOH) 1H; J_{1,2}=1,2 Hz, J_{1,3}=17,5 Hz, J_{2,3}=11 Hz; UV λ_{max} (methanol) (log ε): 287 (4,08), 243 (4,21)s, 221 (4,29); m/e (isomerenmengsel): 250 (M⁺, 79%), 238 (11), 232 (26), 205 (20), 204 (100), 203 (63), 202 (47), 201 (37), 200 (9), 202 (47), 201 (38), 200 (9).

8-carbomethoxy-2-vinylstilbeen (8)

Op de wijze zoals beschreven voor α -carbomethoxy-2-vinylstilbeen (3) werd 8 veresterd in benzeen, methanol en zwavelzuur en vervolgens gezuiverd (35% opbrengst).

cis-8 (kleurloze olie): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 3,82 (s, OCH_3) 3H; 5,37 (dvd, H_2) 1H; 5,66 (dvd, H_1) 1H; 6,98 (dvd, H_3) 1H; 6,66-7,48 (m, arom H) 9H; 8,06 (s, H_α) 1H; $J_{1,2}=1,2$ Hz, $J_{1,3}=17,5$ Hz, $J_{2,3}=10,8$ Hz; UV λ_{max} (methanol) ($\log \epsilon$): 290 (3,97), 241 (4,00), 222 (4,16); m/e (isomerenmengsel): 264 (M^+ , 52%), 232 (86), 204 (100), 203 (80), 202 (57), 201 (36).

α -methylbenzyltrifenylfosfoniumbromide (10)

93 g (0,88 mol) ethylbenzeen opgelost in 250 ml CCl_4 werd gedurende 1 uur gekookt en belicht samen met 157 g (0,88 mol) NBS. Na afdammen van het oplosmiddel werd het ruwe bromide zonder verdere zuivering toegevoegd aan 230 g (0,87 mol) trifenylfosfine, opgelost in 500 ml CHCl_3 en gedurende 16 uur geroerd. Na afdestilleren van het grootste deel van het oplosmiddel werd het mengsel uitgenomen in ether en werd ongeveer 300 g vaste witte stof gewonnen na filtratie en drogen. Opbrengst 93% 10.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 1,67 en 1,98 (2d, CH_3) 3H; 6,5 (m, H_α) 1H; 7,13-7,90 (m, arom H) 20H; $^3J_{\text{PH}}=7,0$ Hz.

β -methyl-2-vinylstilbeen (11)

Op de gebruikelijke wijze werd 10 in een Wittig reactie met 2-vinylbenzaldehyde¹⁹ (9) omgezet in het β -methyl-2-vinylstilbeen (11), dat via kolomchromatografie werd gescheiden (opbrengst 40%).

cis-11 (kleurloze olie): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 2,26 (d, CH_3) 3H; 5,26 (dvd, H_2) 1H; 5,65 (dvd, H_1) 1H; 6,60 (breed s, H_α) 1H; 6,61-7,49 (m, arom H) 9H; 7,02 (dvd, H_3) 1H; $^4J_{\text{HCH}_3}=1,5$ Hz; $J_{1,2}=1,5$ Hz; $J_{1,3}=17,4$ Hz; $J_{2,3}=10,8$ Hz; UV λ_{max} (methanol) ($\log \epsilon$): 247 (3,91), λ_{min} : 233 (3,87).

trans-11 (kleurloze olie): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 2,08 (d, CH_3) 3H; 5,26 (dvd, H_2) 1H; 5,69 (dvd, H_1) 1H; 6,92 (dvd, H_3) 1H; 6,93 (q, H_α) 1H; 7,15-7,64 (m, arom H) 9H; $^4J_{\text{H}_\alpha, \text{CH}_3}=2$ Hz, overige koppelingen zie *cis-11*; UV λ_{max} (methanol) ($\log \epsilon$): 278 (3,99), 246 (4,24), λ_{min} : 224 (4,06).

m/e (isomerenmengsel): 220 (M^+ , 100%), 206 (21), 205 (89), 204 (36), 203 (37), 202 (37), 191 (19), 190 (14), 189 (20), 169 (26);
exacte massa: 220,124+0,003 theor. 220,125.

β -methoxy-2-vinylstilbeen (15)

Aan 8 g (0,02 mol) α -methoxybenzyltrifenylfosfoniumchloride, volgens een methode beschreven in de literatuur²⁰ gesynthetiseerd, opgelost in THF, werd 1,6 g (19 ml) fenyllithium-oplossing in hexaan toegedruppeld. Vervolgens werd 2,5 g (0,02 mol) 2-vinylbenzaldehyde¹⁹ (9) toegedruppeld²¹. Na een nacht roeren werd het mengsel op de gebruikelijke manier opgewerkt en gescheiden en werden *cis*- en *trans*-15 als kleurloze oliën verkregen (opbrengst 65%).

cis-15: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 3,85 (s, OCH_3) 3H; 5,26 (dvd, H_2) 1H; 5,63 (dvd, H_1) 1H; 5,87 (s, H_α) 1H; 6,86-7,44 (m, arom H) 9H; 7,04 (dvd, H_3) 1H; $J_{1,2}=1,2$ Hz, $J_{1,3}=17,4$ Hz, $J_{2,3}=10,8$ Hz; UV λ (methanol): 289 (max), 247 (max), 271 (min).

trans-15: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 3,58 (s, OCH_3) 3H; 5,30 (dvd, H_2) 1H; 5,64 (dvd, H_1) 1H; 6,30 (s, H_α) 1H; 7,00-7,83 (m, arom H) 9H; 7,00 (dvd, H_3) 1H; koppelingen als voor *cis*-15; UV λ_{max} (methanol) ($\log \epsilon$): 291 (4,50), 250 (4,57); λ_{min} : 269 (4,42).

4'-cyaan-2-methylstilbeen

4'-cyaan-2-methylstilbeen werd op analoge wijze verkregen als 2-methylstilbeen². Uitgaande van 4-cyaanbenzyltrifenylfosfoniumbromide en 2-methylbenzaldehyde werd een mengsel van *cis*- en *trans*-4'-cyaan-2-methylstilbeen verkregen (opbrengst 46%).

cis-isomeer (kleurloze olie): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 2,26 (s, CH_3) 3H; 6,58 en 6,80 (AB, H_β en H_α) 2H; 7,00-7,60 (m, arom H) 8H; $J_{\alpha\beta}=12$ Hz; UV λ_{max} (methanol) ($\log \epsilon$): 283 (4,12), 234 (3,15)s, 223 (4,19).

trans-isomeer (kleurloze olie): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 2,43 (s, CH_3) 3H; 6,97 en 7,20 (AB, H_β en H_α) 2H; 7,20 (s, arom H) 4H; 7,59 (m, arom H) 4H; $J_{\alpha\beta}=16,2$ Hz; UV λ_{max} (methanol) ($\log \epsilon$): 318 (4,27), 231 (3,94).

m/e (isomerenmengsel): 220 (25%), 219 (M^+ , 100%), 218 (23), 205 (15), 204 (60), 190 (9), 177 (6), 157 (13), 142 (13).

4'-cyaan-2-vinylstilbeen (17)

Deze verbinding werd gesynthetiseerd zoals beschreven is voor 2-vinylstilbeen² uitgaande van 4'-cyaan-2-methylstilbeen (opbrengst 30%).

cis-17 (kleurloze olie): ¹H-NMR (CDCl₃) δ (TMS): 5,25 (dvd, H₂) 1H; 5,66 (dvd, H₁) 1H; 6,87 (dvd, H₃) 1H; 6,51 en 7,01 (AB, H_β en H_α) 2H; 7,00-7,66 (m, arom H) 8H; J_{1,2}=1,5 Hz, J_{1,3}=17,4 Hz, J_{2,3}=10,8 Hz, J_{α,β}=12,0 Hz.

trans-17 (kleurloze olie): ¹H-NMR (CDCl₃) δ (TMS): 5,40 (dvd, H₂) 1H; 5,64 (dvd, H₁) 1H; 7,05 (dvd, H₃) 1H; 6,92 en 7,37 (AB, H_β en H_α) 2H; 7,10-7,66 (m, arom H) 8H; J_{α,β}=19,2 Hz, overige koppelingen zie *cis*-17.

4'-fluor-2-vinylstilbeen (18)

Verbinding 18 werd op dezelfde wijze gesynthetiseerd als 2-vinylstilbeen² uitgaande van 2-methylbenzyltrifenylfosfoniumbromide en 4-fluorbenzaldehyde (35%).

cis-18 (kleurloze olie): ¹H-NMR (CDCl₃) δ (TMS): 5,24 (dvd, H₂) 1H; 5,66 (dvd, H₁) 1H; 6,73 (dvd, H₃) 1H; 6,69 en 6,57 (AB, H_β en H_α) 2H; 6,77-7,60 (m, arom H) 8H; J_{α,β}=12,3 Hz, J_{1,2}=1,3 Hz, J_{1,3}=17,4 Hz, J_{2,3}=10,8 Hz.

trans-18: ¹H-NMR (CDCl₃) δ (TMS): 5,37 (dvd, H₂) 1H; 5,63 (dvd, H₁) 1H; 7,09 (dvd, H₃) 1H; 6,91 en 7,21 (AB, H_β en H_α) 2H; 6,96-7,59 (m, arom H) 8H; J_{α,β}=15,6 Hz, J_{1,2}=1,4 Hz, J_{1,3}=17,1 Hz, J_{2,3}=11,1 Hz; UV λ_{max} (hexaan): 291 (max), 268 (min), 250 (max), 240 (min).

4'-methoxy-2-vinylstilbeen (19)

Deze verbinding werd op dezelfde wijze gesynthetiseerd als is beschreven voor 2-vinylstilbeen² uitgaande van 2-methylbenzyltrifenylfosfoniumbromide en 4-methoxybenzaldehyde (opbrengst 51%).

cis-19 (kleurloze olie): ¹H-NMR (CDCl₃) δ (TMS): 3,70 (s, OCH₃) 3H; 5,21 (dvd, H₂) 1H; 5,66 (dvd, H₁) 1H; 6,96 (dvd, H₃) 1H; 6,35 (s, H_β en H_α) 2H; 6,66 en 7,02 (AB, H₁' en H₂') 4H; 7,10-7,77 (m, arom H) 4H; J_{1,2}=1,5 Hz, J_{1,3}=17,4 Hz, J_{1',2'}=8,7 Hz, J_{2,3}=10,8 Hz; UV λ_{max} (methanol) (log ε): 271 (4,09)s, 253 (4,19), λ_{min}: 239 (4,12).

trans-19 (smp. 75°C): ¹H-NMR (CDCl₃) δ (TMS): 3,80 (s, OCH₃) 3H; 5,34 (dvd, H₂) 1H; 5,62 (dvd, H₁) 1H; 7,07 (dvd, H₃) 1H; 6,78-7,60

(m, arom H) 8H; $J_{1,2}=1,5$ Hz, $J_{1,3}=17,7$ Hz, $J_{2,3}=11,1$ Hz; UV λ_{\max} (methanol) ($\log \epsilon$): 315 (4,39)s, 305 (4,40)s, 254 (4,18), 221 (4,21); λ_{\min} : 270 (4,05), 239 (4,08), 208 (4,14).

4-cyaan-1,2-xyleen (21)

4-Broom-1,2-xyleen (20) werd gesynthetiseerd volgens een methode beschreven in de literatuur²². Het reactiemengsel bevatte echter 30% 3-broom-1,2-xyleen, hetgeen niet in dit voorschrift werd vermeld. Scheiding van deze isomeren door destillatie bleek niet mogelijk. Daarom werd gedurende 4 uur dit mengsel, opgelost in DMF, gerefluxt met cuprocyanide naar een voorschrift uit de literatuur²³. Door kristallisatie uit petroleumether werd het corresponderende cyanide: 3,4-dimethylbenzonitril (21) geïsoleerd met smp. 65°C. Het in de moederloog achterblijvende 2,3-dimethylbenzonitril heeft een smp. 16,4°C²⁴.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 2,3 (s, CH_3) 6H; 7,0-7,5 (m, arom H) 3H.

3-methyl-4-broommethylbenzonitril (22)

Door bromering van 21 met NBS werd een mengsel van 3-methyl-4-broommethylbenzonitril (22), 3-broommethyl-4-methylbenzonitril, 3,4-dibroommethylbenzonitril en uitgangsstof verkregen. Door meerdere malen kristalliseren in methanol werd de gezochte verbinding 22 geïsoleerd (smp. 88-91°C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 2,5 (s, CH_3) 3H; 4,5 (s, CH_2Br) 2H; 7,2-7,6 (m, arom H) 3H.

2-methyl-4-cyaanstilbeen (23)

Op de gebruikelijke wijze werd het bromide 22 omgezet in het 2-methyl-4-cyaanstilbeen (23) in 80% opbrengst.

trans-23 (kleurloze olie): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 2,4 (s, CH_3) 3H; 6,6 en 6,8 (AB, H_β en H_α) 2H; 6,9-7,6 (m, arom H) 8H.

2-vinyl-4-cyaanstilbeen (24)

Na 24 uur behandelen van 23 met NBS in CCl_4 werd het bromide verkregen, smp. 135-145°C. Na omzetting in het trifenylfosfoniumzout geeft de Wittig reactie met formaldehyde in 75% opbrengst 24.

Cis- en *trans*-24 werden na scheiding op de gebruikelijke manier

gezuiverd.

cis-24: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 5,31 (dvd, H_2) 1H; 5,64 (dvd, H_1) 1H; 6,55 en 6,73 (AB, H_β en H_α) 2H; 6,95 (dvd, H_3) 1H; 6,91-7,53 (m, arom H) 7H; 7,73 (breed s, arom H_3) 1H; $J_{1,2}=0,75$ Hz, $J_{1,3}=17,4$ Hz, $J_{2,3}=10,8$ Hz, $J_{\alpha,\beta}=12$ Hz.

trans-24: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 5,42 (dvd, H_2) 1H; 5,62 (dvd, H_1) 1H; 6,96 (dvd, H_3) 1H; 6,98 en 7,29 (AB, H_β en H_α) 2H; 7,13-7,58 (m, arom H) 7H; 7,64 (breed s, arom H_3) 1H; $J_{1,2}=0,75$ Hz, $J_{1,3}=17,4$ Hz, $J_{2,3}=10,8$ Hz, $J_{\alpha,\beta}=16,9$ Hz; UV λ_{max} (methanol) ($\log \epsilon$): 314 (4,41), 253 (4,23), 226 (4,23); λ_{min} : 273 (4,02), 239 (4,17).

3-methyl-4-broommethylanisol

Bromering van 3,4-dimethylanisol (25) met NBS in CCl_4 leverde als enig product het 3-methyl-4-broommethylanisol. Door kristallisatie uit petroleumether (40-60°C) werd de zuivere verbinding verkregen in 70% opbrengst, smp. 36-37°C. Het product is niet lang houdbaar.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 2,4 (s, 3-CH_3) 3H; 3,8 (s, OCH_3) 3H; 4,5 (s, $4\text{-CH}_2\text{Br}$) 2H; 6,5-6,7 (m, H_β) 1H; 6,6 (s, H_2) 1H; 7,1-7,2 (m, H_5) 1H.

2-methyl-4-methoxystilbeen (27)

Op de gebruikelijke wijze werd dit bromide omgezet in het tri-fenylfosfoniumzout (26), dat met benzaldehyde in een Wittig reactie werd omgezet in 80% 27 (smp. 78-79°C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 2,4 (s, CH_3) 3H; 3,8 (s, OCH_3) 3H; 6,5-6,7 en 7,1-7,5 (m, arom H) 8H; 6,8 en 7,2 (AB, H_β en H_α) 2H; $J=12$ Hz.

4-methoxy-2-vinylstilbeen (28)

Op de gebruikelijke wijze werd door 13 uur refluxen in CCl_4 met NBS onder belichting met een 250 W IR-lamp 27 omgezet in het overeenkomstige bromide. Dit bromide werd vervolgens in het fosfoniumzout en daarna in 28, als kleurloze olie, omgezet.

trans-28: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 3,66 (s, OCH_3) 3H; 5,26 (dvd, H_2) 1H; 5,53 (dvd, H_1) 1H; 6,88 (dvd, H_3) 1H; 6,76 en 7,23 (AB, H_β en H_α) 2H; 6,80 (breed s, arom H_3) 1H; 7,00-7,47 (m, arom H) 7H; $J_{1,2}=1,2$ Hz, $J_{1,3}=17,4$ Hz, $J_{2,3}=11,0$ Hz; UV λ_{max} (methanol) ($\log \epsilon$): 310 (4,37), 250 (4,16), 226 (4,13); λ_{min} : 269 (3,88), 234 (4,11).

V.9.2 Bestralingen

trans- α -cyaan-2-vinylstilbeen (1)

750 mg 1 opgelost in 1 l hexaan, ontlucht met stikstof, werd gedurende 8 uur bestraald bij 300 nm in een RPR 200-fotoreactor. Het aldus verkregen *cis/trans*-isomerenmengsel werd gezuiverd via kolomchromatografie over silicagel met hexaan als loopmiddel en vervolgens gescheiden via dunnelaag chromatografie (DLC) met hexaan-chloroform mengsels als loopmiddel. Hetzelfde isomerenmengsel, echter voor ongeveer 80-90% bestaande uit de *cis*-isomeer, werd verkregen door bestraling onder dezelfde omstandigheden bij 360 nm gedurende 24 uur.

cis-1: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 5,25 (dvd, H_2) 1H; 5,66 (dvd, H_1) 1H; 6,82 (dvd, H_3) 1H; 6,95-7,77 (m, H arom en H_β) 9H; 7,37 (s, H_β) 1H; $J_{1,2}=1,2$ Hz, $J_{1,3}=17,4$ Hz, $J_{2,3}=10,8$ Hz; UV λ_{max} (methanol) ($\log \epsilon$): 275 (4,15), 249 (4,12), 224 (4,18), 218 (4,17); λ_{min} : 260 (4,12), 236 (4,08), 201 (4,17).

trans-1: zie synthese.

Bestraling onder bovengenoemde omstandigheden gedurende 40 uur bij 300 nm in een RPR-100-fotoreactor van 330 mg 1, opgelost in 500 ml hexaan in een $\frac{1}{2}$ l kwartsbuis, geeft na indampen van het oplosmiddel volgens het NMR-spectrum de aanwezigheid te zien van ongeveer 40% *endo*-29 en *exo*-29 in de verhouding 1:2 en ongeveer 10% 30 naast een hoeveelheid polymeer en niet-geïdentificeerde producten. Scheiding van dit mengsel via kolomchromatografie, DLC en HPLC leverde achtereenvolgens *endo*-29, *exo*-29 en 30. Verbinding *endo*-29 kon niet geheel gescheiden van *exo*-29 worden verkregen en is dan ook alleen aan de hand van het NMR-spectrum geïdentificeerd.

+

1-vinyl-10-cyaanfenanthreen (30) (kleurloze olie)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 5,61 (dvd, H_2) 1H; 5,71 (dvd, H_1) 1H; 8,03 (dvd, H_3) 1H; 8,33 (s, H_9) 1H; 8,61-8,80 (m, H_4 en H_5) 2H; 7,53-8,00 (m, arom H) 5H ppm; $J_{1,2}=1,5$ Hz, $J_{1,3}=17,0$ Hz, $J_{2,3}=10,8$ Hz; UV λ_{max} (methanol) ($\log \epsilon$): 320 (4,11), 308 (4,12), 252 (4,74).

+

endo-6-fenyl-1-cyaanbenzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 (29) (kleurloze olie). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 2,80 (d, $\text{H}_{4\text{endo}}$) 1H; 2,93 (q, H_5) 1H; 3,18 (d, H_6) 1H; 3,19 (q, $\text{H}_{4\text{exo}}$) 1H; 6,67-7,67 (m, arom H) 9H;

$J_{4endo,4exo}=17,4$ Hz, $J_{4exo,5}=6,6$ Hz, $J_{5,6}=7,5$ Hz; Na iteratie: resp. 2,80 , 2,94 , 3,15 en 3,23 ppm; $J_{4endo,4exo}=-19,4$ Hz, $J_{4exo,5}=6,8$ Hz, $J_{5,6}=8,4$ Hz, $J_{4exo,6}=-0,5$ Hz, $J_{4endo,6}=1,1$ Hz, $J_{4endo,5}=0,07$ Hz.

*
exo-6-fenyl-1-cyaanbenzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 (29) (kleurloze olie): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 2,15 (d, H_6) 1H; 3,04 (q, H_5) 1H; 3,13 (d, H_{4endo}) 1H; 3,53 (q, H_{4exo}) 1H; 6,7-7,7 (m, arom H) 9H; $J_{4endo,4exo}=17,1$ Hz, $J_{4exo,5}=6,6$ Hz, $J_{5,6}=5,4$ Hz. Na iteratie: resp. 2,15 , 3,02 , 3,14 en 3,48 ppm; $J_{4endo,4exo}=-18,1$ Hz, $J_{4exo,5}=7,1$ Hz, $J_{5,6}=5,06$ Hz, $J_{4exo,6}=-0,08$ Hz, $J_{4endo,6}=0,22$ Hz, $J_{4endo,5}=0,34$ Hz; UV λ_{max} (methanol) ($\log \epsilon$): 276 (3,37), 266 (3,56)s, 259 (3,63), 229 (4,06).

α -trifluormethyl-2-vinylstilbeen (31)

Zie hoofdstuk III en § V.4.2.

cis- α -carbomethoxy-2-vinylstilbeen (3)

30 mg 3 opgelost in 50 ml hexaan werd 2 uur bestraald bij 300 nm onder argon atmosfeer en gaf een 3:1 *cis/trans*-isomerenmengsel in het fotostationaire evenwicht, de *trans*-isomeer 3 vertoonde het volgende NMR-spectrum: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 3,68 (s, OCH_3) 3H; 5,22 (dvd, H_2) 1H; 5,67 (dvd, H_1) 1H; 6,75 (s, H_β) 1H; 7,00-7,73 (m, arom H en H_3) 10H; $J_{1,2}=1,5$ Hz, $J_{1,3}=17,5$ Hz, $J_{2,3}=11$ Hz. 500 mg 3 opgelost in 1,5 l hexaan werd 24 uur bij 300 nm onder argon atmosfeer bestraald. De uitgangsstof bleek volledig omgezet in, volgens het NMR-spectrum, ongeveer 90% *endo-6-fenyl-1-carbomethoxybenzobicyclo[3.1.0]hexeen-2* (33). Na zorgvuldige kolom-chromatografie via silicagel en hexaan werd 33 gewonnen als een kleurloze olie, die langzaam uitkristalliseerde (smp. 80-81°C).

*
endo-6-fenyl-1-carbomethoxybenzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 (33)
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 2,72 (d, H_{4endo}) 1H; 2,77 (dvq, H_5) 1H; 3,20 (q, H_{4exo}) 1H; 3,41 (d, H_{6exo}) 1H; 3,77 (s, CH_3OOC) 3H; 6,62-7,31 (m, arom H) 8H; 7,73 (d, H_{ortho}) 1H; $J_{4endo,4exo}=17,7$ Hz, $J_{4endo,5}=0,9$ Hz, $J_{5,6}=9,0$ Hz, $J_{5,4exo}=6,9$ Hz. Na iteratie gaf simulatie van de alifatische protonen van het molecuul resp. 2,74 , 2,79 ,

3,18 en 3,41 ppm; $J_{4endo,4exo}=17,8$ Hz, $J_{4endo,5}=0,4$ Hz, $J_{5,6}=9,1$ Hz, $J_{5,4exo}=7,5$ Hz, $J_{4exo,6}=0,6$ Hz, $J_{4endo,6}=0,3$ Hz; UV λ_{max} (methanol) ($\log \epsilon$): 304 (3,07), 275 (3,42), 268 (3,59), 259 (3,55)s, 354 (2,48); m/e: 265 (41%), 264 (M^+ , 74), 233 (36), 232 (100), 206 (37), 205 (75), 204 (62), 203 (64), 202 (57); exacte massa: 264,117 \pm 0,003 theor.: 264,115.

cis-2-vinylstilbeen- α -carbonzuur (2)

500 mg 2 werd onder bovengenoemde omstandigheden bestraald in hexaan met 5% ethanol (vanwege oplosbaarheid; $2 \cdot 10^{-3}$ M) bij 360 nm gedurende 8 uur. Volgens het NMR-spectrum is circa 15% *endo*-6-fenylbenzobicyclo[3.1.0]hexeen-2-1-carbonzuur (35) gevormd.

+

endo-6-fenylbenzobicyclo[3.1.0]hexeen-2-1-carbonzuur (35)

1H -NMR ($CDCl_3$) δ (TMS): 2,76 (d, H_{4endo}) 1H; 2,80 (dvq, H_5) 1H; 3,24 (q, H_{4exo}) 1H; 3,41 (d, H_{6exo}) 1H; 6,71-7,84 (m, arom H) 9H; 9,9 (breed s, COOH) 1H; koppelingen als voor 33.

α -methyl-2-vinylstilbeen (5)

Na bestraling van 26 mg 5 in 50 ml hexaan onder argon atmosfeer gedurende 1,5 uur, werd het oplosmiddel afgedampt en volgens het NMR-spectrum bleek de uitgangsstof voor circa 90% te zijn omgezet in *endo*- en *exo*-6-fenyl-1-methylbenzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 36. De geïsoleerde gele olie werd allereerst via kolomchromatografie gezuiverd en vervolgens via DLC met hexaan gescheiden. De band met de grootste R_f -waarde bevatte de *exo*-isomeer (36) en de daarop volgende band de *endo*-isomeer 36, maar bleken niet volledig gescheiden. De *trans*-isomeer 5 werd samen met de *cis*-isomeer 5 als laatste fractie gewonnen.

exo-36: 1H -NMR ($CDCl_3$) δ (TMS): 2,01-2,20 (m, H_5 en H_6 en CH_3) 5H; 2,26 (d, H_{4endo}) 1H; 2,69 (q, H_{4exo}) 1H; 6,38 (d, H_{ortho}) 1H; 6,68 (q, H_{ortho}) 1H; 6,99-7,40 (m, arom H) 7H; $J_{4exo,5}=7,0$ Hz, $J_{4exo,6}$, $J_{4exo,4endo}=15,0$ Hz, $^3J_{ortho,ortho}=8,0$ Hz, $^4J_{ortho,meta}=3$ Hz.
endo-36: 1H -NMR ($CDCl_3$) δ (TMS): 1,73 (s, CH_3) 3H; 1,98 (q, H_5) 1H; 2,34 (d, H_6) 1H; 2,57 (d, H_{4endo}) 1H; 3,11 (q, H_{4exo}) 1H; 6,66-7,58 (m, arom H) 9H; $J_{4endo,4exo}=17,1$ Hz, $J_{4exo,5}=6,8$ Hz, $J_{5,6}=7,8$ Hz.

trans-5: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 2,18 (s, CH_3) 3H; 5,23 (dvd, H_2), 1H; 5,68 (dvd, H_1) 1H; 6,37 (breed s, H_3) 1H; 6,80-7,60 (m, arom H en H_3) 10H; koppelingen als voor *cis*-5

α -methoxy-2-vinylstilbeen (13)

Oplossingen van 50 mg 13 in hexaan zijn onder argon atmosfeer resp. 1, 3, 5 en 10 uur bestraald bij 300 nm in een RPR-100-fotoreactor. Na 10 uur was de uitgangsstof nog volledig aanwezig als foto-stationair evenwichtsmengsel. Slechts in een enkele bestraling bleek de uitgangsstof langzaam te verdwijnen. Echter ook na kolom-chromatografie van een dergelijk mengsel werden geen herkenbare producten aangetoond, slechts polymere producten bleken aanwezig. Wel kon 2-vinylfenylbenzylketon (38) worden geïsoleerd (zie voor spectroscopische gegevens hoofdstuk II).

β -cyaan-2-vinylstilbeen (6)

Korte bestraling van 20 mg β -cyaan-2-vinylstilbeen (6) opgelost in hexaan onder argon atmosfeer leverde een 2:1 *cis/trans*-isomeren-mengsel. Ook na bestralingen tot 4,5 dag werd dit isomerenmengsel met deze verhouding gevonden. Na de gebruikelijke opwerkmethode werden *cis*- en *trans*-6 achtereenvolgens verkregen als kleurloze oliën. De *trans*-isomeer kristalliseerde langzaam uit tot een wit kristallijne stof (smp. 57-59°C).

cis-6 (zie hoofdstuk III).

trans-6 (zie hoofdstuk III).

Bestraling van 120 mg 6 opgelost in methanol onder bovengenoemde omstandigheden bij 300 nm gedurende 7 uur geeft volgens de NMR-spectra 35% 1-vinyl-9-cyaan-9,10-dihydrofenanthreen (40) en 35% 1-ethyl-9-cyaanfenanthreen (41). Na kolomchromatografie over silicagel en aluminiumoxide met hexaan-tolueen mengsels is deze hoeveelheid gescheiden in 40 in de eerste fracties en 41 in de tweede fracties.

+

1-vinyl-9-cyaan-9,10-dihydrofenanthreen (40)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 3,15 (H_{10}) 1H; 3,40 (H_{10}) 1H; 4,04 (H_9) ABX⁷; 5,44 (dvd, H_1) 1H; 5,64 (dvd, H_2) 1H; 7,01 (dvd, H_3) 1H; 7,24-7,84 (m, arom H) 7H; $J_{1,2}=1,2$ Hz, $J_{1,3}=17,4$ Hz, $J_{2,3}=11$ Hz,

$J_{9,10}=11,2$ Hz, $J_{9,10'}=4,5$ Hz, $J_{10,10'}=15,3$ Hz. Na iteratie van het gesimuleerde NMR-spectrum van de alifatische protonen werden de volgende δ -waarden en koppelingsconstanten verkregen: resp. 3,15 , 3,39 en 4,04 ppm; koppelingen resp. 11,4 , 4,4 en -14,8 Hz. UV λ_{\max} (methanol) ($\log \epsilon$): 316 (3,81), 304 (3,84), 279 (4,28), 258 (4,53); m/e: 231 (M^+ , 100%), 216 (34), 204 (20), 203 (22), 202 (15), 179 (14); exacte massa: 231,104+0,003 theor.: 231,105

+

1-ethyl-9-cyaanfenanthreen (41)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 1,40 (t, CH_3) 3H; 3,18 (q, CH_2) 2H; 7,30-7,81 (m, arom H) 4H; 8,27-8,38 (m, arom H) 2H; 8,55 (s, H_{10}) 1H; 8,65-8,79 (m, arom H) 2H; UV λ_{\max} (methanol) ($\log \epsilon$): 299 (3,84), 279 (4,28)sh, 258 (4,53); m/e: 231 (M^+ , 68%), 217 (23), 216 (100), 204 (21), 203 (38), 190 (18); exacte massa: 231,106+0,003 theor.: 231,105.

2-vinylstilbeen- β -carbonzuur (7)

250 mg *cis*-7 werd onder argon atmosfeer opgelost in een hexaan-benzeen mengsel (5:1) (10^{-3} M) en gedurende 31 uur bij 300 nm bestraald. Uit het NMR-spectrum blijkt naast uitgangsstof en polymeren de aanwezigheid van 5-*exo*-fenylbenzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 (42), ontstaan na decarboxylering van 7. Na de gebruikelijke opwerkmethode werd 42 zuiver verkregen (15% opbrengst). De spectroscopische gegevens van 42 bleken overeen te stemmen met die gerapporteerd door Sindler² voor het overeenkomstige derivaat.

β -carbomethoxy-2-vinylstilbeen (8)

100 mg 8 opgelost in 500 ml hexaan/methanol mengsel (10:1) werd gedurende een $\frac{1}{2}$ uur ontlucht met argon en gedurende 17 uur bestraald. Naast polymeer werden de volgende verbindingen met NMR aangetoond: 30% *cis*-8, 20% *trans*-8, 14% 1-vinyl-9-carbomethoxy-9,10-dihydro-fenanthreen (43) en 24% 9-carbomethoxyfenanthreen (45) en 1-ethyl-9-carbomethoxyfenanthreen (44). De scheiding van dit mengsel leverde ook na herhaald chromatograferen geen geheel zuivere verbindingen, slechts verrijkte fracties werden verkregen.

trans-8: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 3,62 (s, OCH_3) 3H; 5,33 (dvd, H_2) 1H; 5,63 (dvd, H_1) 1H ; 6,66-7,64 (m, arom H en H_3 en H_α) 11H.

+

1-vinyl-9-carbomethoxy-9,10-dihydrofenanthreen (43)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 3,61-3,84 (m, H_{10} en $\text{H}_{10'}$) 2H; 3,97-4,10

(m, H₉) 1H; 4,07 (s, COOCH₃) 3H; 5,58 (dvd, H₂) 1H; 5,82 (dvd, H₁) 1H; ~7,0-7,8 (m, arom H) 7H; J_{1,2}=1,2 Hz, J_{1,3}=17,0 Hz, J_{2,3}=11,0 Hz.

+

1-ethyl-9-carbomethoxyfenanthreen (44)

¹H-NMR (CDCl₃) δ (TMS): 1,27 (t, CH₃) 3H; 3,71 (q, CH₂) 2H; ~7,3-7,8 (m, arom H) 4H; 8,56-8,93 (m, arom H) 4H.

+

9-carbomethoxyfenanthreen (45)

Overeenkomstig NMR-spectrum vermeld in de literatuur²¹.

β-trifluormethyl-2-vinylstilbeen (16)

Een aantal oplossingen van 16 in 50 ml hexaan werden ontlucht door middel van argon en in kwartsbuizen bestraald bij 300 nm gedurende tijden tot 22 uur. Uit de NMR-spectra bleek de aanwezigheid van een *cis-trans* mengsel (2:1). Na 22 uur bestralen bleek ongeveer 35% van de uitgangsstof omgezet te zijn in (polymere) niet-identificeerbare verbindingen.

β-methyl-2-vinylstilbeen (11)

320 mg *trans*-11 opgelost in 500 ml hexaan werd ontlucht met argon en gedurende 71 uur bij 300 nm bestraald. Na verwijdering van het oplosmiddel bleek het residu volgens het NMR-spectrum 7% *cis*-11, 5% *trans*-11, 63% 1-(1-indanyl)-1-fenylethyleen (46) en 20% polymeer en 5% 1-vinyl-9-methylfenanthreen (47) te bevatten. De uitgangsstof was vrij moeilijk te scheiden van 46. Na herhaalde malen kolomchromatografie over aluminiumoxide met hexaan werd 11 in de eerste fracties aangetroffen en vervolgens 46 en 47.

+

1-(1-indanyl)-1-fenylethyleen (46) (kleurloze olie)

¹H-NMR (CDCl₃) δ (TMS): 1,75-2,58 (m, H₄) 2H; 2,78-3,00 (m, H₅) 4,32 (t, H₃) 1H; 4,90 (q, H₂) 1H; 5,33 (d, H₁) 1H; 6,55-7,58 (m, arom H) 9H; J_{1,2}=1,35 Hz, J_{2,3}=1,1 Hz, J_{3,4}=7 Hz; UV λ_{max} (methanol) (log ε): 243 (3,83)s; m/e: 220 (M⁺, 100%), 221 (60), 219 (38), 206 (22), 205 (100), 204 (28), 203 (33), 202 (34); exacte massa: 220,126 theor.: 220,125.

+

1-vinyl-9-methylfenanthreen (47)

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) δ (TMS): 2,7 (s, CH_3) 3H; 5,4 (dvd, H_2) 1H; 5,7 (dvd, H_1) 1H; 7,0-8,0 (m, arom H en H_3) 7H; 8,4-8,6 (m, arom H) 2H; m/e: 220 (26%), 218 (M^+ , 21), 205 (21), 203 (26), 192 (100), 191 (47), 178 (26).

β -methoxy-2-vinylstilbeen (15)

100 mg *trans*- β -methoxy-2-vinylstilbeen (15) werd opgelost in ether (10^{-3} M) en gedurende 5 uur bestraald onder argon atmosfeer bij 300 nm. Reeds na een $\frac{1}{2}$ uur bleek een fotostationair *cis/trans* isomerenmengsel te zijn ontstaan (5,5:4,5). Ook bestralingen onder dezelfde voorwaarden in methanol en benzeen en ether tot 66 uur vertonen geen andere fotoproducten dan de isomeren der uitgangsstof, in strikt neutraal of licht basisch milieu (spatelpunt natriummethoxide). Wanneer geen voorzorgsmaatregelen zijn getroffen betreffende de pH dan wordt tijdens de bestraling en bij het opwerken 2-vinylbenzylfenylketon (48) geïsoleerd.

2-vinylbenzylfenylketon (48)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 4,37 (s, CH_2) 2H; 5,29 (dvd, H_2) 1H; 5,64 (dvd, H_1) 1H; 6,85 (dvd, H_3) 1H; 7,11-7,77 (m, arom H) 7H; 7,97-8,10 (m, arom H, *ortho*- β -fenylring) 2H; koppelingen als voor *trans*-15; UV λ_{max} (methanol) (log ϵ): 310 (2,59), 287 (3,14), 277 (3,25)s, 241 (4,15); λ_{min} : 233 (3,98).

4'-cyaan-2-vinylstilbeen (17)

Oplossingen van 17 in 50 ml benzeen (of hexaan) ontlucht met argon, werden gedurende verschillende tijden bestraald bij 300 nm in kwartsbuizen (in RPR-100-fotoreactor). De NMR-spectra van de residuen na indampen van de bestraalde oplossingen gaven de aanwezigheid van een *cis-trans* mengsel (3:1) aan. Geen andere fotoproducten werden waargenomen. Wel bleek met toename van de bestralingsduur de uitgangsstof omgezet te worden in (polymere)

niet-geïdentificeerde producten (na 80 uur, 100% omzetting in benzeen; na 12 uur 100% omzetting in hexaan).

Bestraling van *trans*-4'-fluor-2-vinylstilbeen (18), opgelost in hexaan, gedurende 4 uur onder argon atmosfeer bij 360 nm leverde volgens het NMR-spectrum 23% *cis*-18, 47% *exo*-5-(4-fluorfenyl)-benzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 (49) en 30% polymeer. Na de gebruikelijke opwerkingsmethode werd 49 zuiver verkregen als een kleurloze olie.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 2,41 (dvd, $\text{H}_{6\text{endo}}$) 1H; 3,11 (dvt, $\text{H}_{6\text{exo}}$) 1H; 3,40 (d, H_1 en H_4) 2H; 3,91 (d, H_5) 1H; 6,6-7,5 (m, arom H) 8H; $J_{5,6\text{endo}}=7,2$ Hz, $J_{1,6\text{exo}}=2,7$ Hz, $J_{6\text{exo},6\text{endo}}=6,3$ Hz.

4'-methoxy-2-vinylstilbeen (19)

Zoals beschreven voor 17 werd ook voor 19 eenzelfde resultaat verkregen. Ook bestraling bij 250 en 360 nm onder deze omstandigheden leverde volgens de NMR-spectra geen benzobicyclohexeen-2 derivaten. Bij 250 nm ontstond een *cis-trans* mengsel (1:1) en bij 360 nm ontstond voor 100% de *cis*-isomeer. Bestraling onder deze omstandigheden in aanwezigheid van azijnzuur of trifluorazijnzuur leverde ook slechts een *cis-trans* mengsel (2:1).

4-cyaan-2-vinylstilbeen (24)

Zoals beschreven voor 17 werd ook voor 24 eenzelfde resultaat verkregen.

4-methoxy-2-vinylstilbeen (28)

trans-4-methoxy-2-vinylstilbeen (28) werd opgelost in hexaan onder argon atmosfeer en gedurende 3 uur bestraald bij 300 nm. Het NMR-spectrum van het residu vertoonde een *cis/trans* isomerenmengsel (1:1).

cis-28: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (TMS): 3,80 (s, OCH_3) 3H; 5,23 (dvd, H_2) 1H; 5,60 (dvd, H_1) 1H; 6,63 (breed s, H_α en H_β) 2H; 6,83 (dvd, H_3) 1H; 6,70-7,58 (m, arom H) 8H.

Na 15 uur bestralen werd geen uitgangsstof meer aangetroffen, zie §V.6.4.

1. G. Rio en D. Masure, Bull. Chim. Soc. France 1971, 3232.
2. M. Sindler-Kulyk en W.H. Laarhoven, J. Amer. Chem. Soc. 100, 3819 (1978).
3. U.E. Matter, C. Pascual, E. Prietsch, A. Pross, W. Simon en S. Sternhell, Tetrahedron 25, 691 (1969); *ibid* 25, 2023 (1969).
4. M. Mikołajczyk, S. Grzejszczak en A. Zatorski, Tetrahedron 35, 1019 (1979).
5. LAOCOON 3 versie A.A. Botner-By en S.M. Castellano en bewerkt door F.W. Pijpers en J.W. Diesveld.
6. J. Kenyon, A.B.A.A. Rassoul en G. Soliman, J. Chem. Soc. 1956, 1774.
7. R.G. Harvey, P.P. Fu en P.W. Rabideau, J. Org. Chem. 41, 3722 (1976).
8. P.H.G. op het Veld en W.H. Laarhoven, J. Amer. Chem. Soc. 99, 7221 (1977).
9. Sadtleratlas (The Sadtler Standard Spectra) 1972, nr. 13896 en 7401 (NMR).
10. C. Baumgardner, Tetrahedron Lett. 1966, 5499.
11. J. Meinwald en D.A. Seeley, Tetrahedron Lett. 1970, 3739;
L. Ulrich, H.J. Hansen en H. Schmid, Helv. Chim. Acta 53, 1323 (1970); H. Heimgartner, L. Ulrich, H.J. Hansen en H. Schmid, Helv. Chim. Acta 54, 2313 (1971).
12. G. Ruban, P. Zobel, G. Kossmehl en R. Nuck, Chem. Ber. 113, 3384 (1980).
13. M.V. Sargent en C.J. Timmons, J. Chem. Soc. 1964, 5544.
14. H. Jungman, H. Güsten en D. Schulte-Frohlinde, Chem. Ber. 101, 2690 (1968); H. Güsten en L. Klasinc, Tetrahedron 24, 5499 (1968).
15. P. Lentz, H. Blume en D. Schulte-Frohlinde, Ber. Bunsenges Physik Chem. 74, 484 (1970).
16. H. Goerner, J. Photochem. 13, 269 (1980).
17. S. Wawzonek en E.M. Sanolin, Org. Synthesis Coll. Vol. 3, 715 (1965), 5th edition, Wiley, New York.

18. A.I. Vogel, Practical Organic Chemistry, Longmans 3rd edition, 708.
19. W.J. Dale, L. Stan en C.W. Strobel, J. Org. Chem. 26, 2225 (1961).
20. F. Straus en H. Heinze, Ann. 493, 203 (1932).
21. U. Schubert en E.O. Fischer, Chem. Ber. 106, 1062 (1973).
22. W.A. Wisansky en S. Ansbacher, Org. Synthesis Col. Vol. 3, 138 (1965), 5th edition, Wiley, New York.
23. L. Friedman en H. Shechter, J. Org. Chem. 26, 2522 (1961).
24. S.F. Birch, R.A. Dean, F.A. Fidler en R.A. Lowry, J. Amer. Chem. Soc. 71, 1362 (1949).

BEREKENING VAN REACTIVITEITSPARAMETERS VAN
GESUBSTITUEERDE 2-VINYLSILBENEN

VI.1 INLEIDING

Aan de hand van eenvoudige berekeningen van reactiviteitsparameters is onderzocht in welke mate sprake is van een electro-nische invloed van de substituent op de richting van de foto-reactie.

Voor cycloadditie in zowel de grond- als de aangeslagen toestand zijn door diverse auteurs¹⁻³ uitdrukkingen afgeleid, die de interactie tussen twee reagerende moleculen beschrijven. Een relatie tussen de structuur van het fotoproduct en de interactie-energie wordt bijv. gevonden door Salem¹. Voor cycloaddities blijken de "pertubational MO method" (PMO) in de "frontier orbital" benadering (FMO) met succes gebruikt te kunnen worden² voor het leggen van een kwantitatieve relatie tussen de reactiesnelheden en de berekende FMO-storingsenergieën.

Deze uitdrukkingen zijn allen afgeleid voor intermoleculaire reacties. Eveneens wordt bij vergelijking van deze processen een zo gering mogelijk verschil tussen de geometrie van de moleculen verondersteld. Omdat de cycloadditiereacties van 2-vinylstilbeen derivaten intramoleculair plaatsvinden, kan derhalve geen gebruik worden gemaakt van de bovengenoemde uitdrukkingen. Intramoleculaire cycliseringsreacties na excitatie zijn wel geïnterpreteerd aan de hand van de (verandering van) de "bondorder" van de te vormen binding³. Een dergelijke correlatie tussen bondorder en cycliseringsreacties van 2-vinylstilbenen werd niet gevonden. Een methode die met name voor stilbeen-achtige moleculen een goede correlatie geeft, is de bepaling van reactiviteitsparameters, zoals bijv. ΣF^* .

Berekening van de ΣF^* -waarden, gebaseerd op de "simple Hückel-MO" methode⁴ is door Laarhoven⁵ in het verleden met succes gebruikt voor de voorspelling van fotocycliseringsproducten

van diarylethylenen en verwante verbindingen. Deze reactiviteits-index legt een eenvoudig verband tussen de vrije valentie van de atomen, die bij de reactie betrokken zijn in de aangeslagen toestand (F^*) en de structuur van het fotoproduct. Indien de som van de F^* -waarden van twee atomen groter is dan één, is fotocyclisering mogelijk. De grootste ΣF^* -waarde bepaalt de structuur van het fotoproduct. De vrije valentie van de atomen in de aangeslagen toestand wordt beschreven door⁵:

$$F^*_r = \sqrt{3 - \sum_s p_{rs}^*}$$

waarin p_{rs}^* de π -bondorder is tussen atoom r en buuratoom s van het molecuul in aangeslagen toestand. Hierin is p_{rs} gedefinieerd als:

$$p_{rs} = \sum_{j=1}^N (N_j) c_{rj} c_{sj}$$

In deze uitdrukking is N het aantal energieniveaus, N_j : aantal elektronen in j^e energieniveau, c_{rj} : coëfficiënt van AO op atoom r in j^e MO en c_{sj} : coëfficiënt van AO op atoom s in j^e MO.

VI.2 RESULTATEN

Met behulp van het MO-programma Chem. 4 van Klopfenstein⁶ zijn de "molecular orbitals" en de daaraan gerelateerde grootheden berekend. In de α, β -notatie wordt voor hetero-atomen de coulomb-integraal geschreven als:

$$\alpha_r = \alpha_0 + h_r \beta_0$$

waarin α_r de coulombintegraal is voor het hetero-atoom op positie r , α_0 de standaard coulombintegraal voor een koolstofatoom (in benzeen), β_0 de standaard resonantie-integraal voor een C-C binding en h_r de evenredigheidsfactor tussen het C-atoom en het hetero-atoom r . Evenzo kan de resonantie-integraal tussen een koolstofatoom en een hetero-atoom (β_{cr}) beschreven worden door:

$$\beta_{cr} = k_{cr} \beta_0$$

waarin k_{cr} de evenredigheidsfactor is. De waarden voor h_r en k_{cr}

gebruikt zijn voor de berekening van de verschillende moleculen werden ontleend aan Streitwieser⁴ (voor de niet vermelde CF₃-groep werden de volgende parameters gekozen: $h_r = 0,5$; $k_{cr} = 0,7$; voor de CH₃-groep werd het hetero-atoom model gebruikt).

In tabel VI.1 zijn behalve de F*-waarden ook een aantal andere reactiviteitsindices opgenomen. Naast de coëfficiënten van de HOMO zijn de superdelocaliseerbaarheid S_R en de frontielectron density (FE) weergegeven². Vervolgens zijn naast de coëfficiënten van de LUMO ook de frontielectron orbital density (FO) en frontielectron radical density (FR) opgenomen⁷. Deze grootheden worden als volgt gedefinieerd^{2,4}:

$$S_R = \sum_{j=1}^N \frac{c_{rj}^2 (N_j - K)}{E_j}$$

waarin N: aantal energieniveaus; K = 1 voor radicaal aanval;
 c_{rj} : coëfficiënt van AO van atoom r in j^e MO; E_j : energie j^e niveau;
 N_j : aantal electronen in j^e energieniveau.

$$FE = 2c_r^2 \text{ (HOMO)}$$

$$FO = 2c_r^2 \text{ (LUMO)}$$

$$FR = \frac{FE + FO}{2}$$

De in tabel VI.1 bijeen gebrachte verbindingen vertegenwoordigen de drie groepen 2-vinylstilbeen derivaten, die op grond van de structuur van de fotoproducten zijn te vormen.

De eerste groep verbindingen wordt gevormd door de α -gesubstitueerde 2-vinylstilbenen die, met uitzondering van α -methoxy-2-vinylstilbeen allen een [4+2]-fotocycloadditie ondergaan tot benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaten. Uit deze groep zijn α -cyaan- en α -methyl-2-vinylstilbeen opgenomen.

De tweede groep wordt gevormd door de α, β -ongesubstitueerde 2-vinylstilbenen die een [2+2]-fotocycloadditie tot benzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 derivaten vertonen. Hieruit is 2-vinylstilbeen opgenomen in tabel VI.1.

De derde groep bestaat uit de β -gesubstitueerde 2-vinylstilbenen,

Tabel VI.1: Reactiviteitsparameters voor enkele gesubstitueerde 2-vinylstilbenen

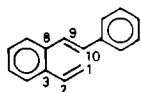
Verbinding	Index	Positie						FR ₉ / FR ₁₀	Fotocyclo- additie- product
		1	2	3	8	9	10		
α-cyaan-2-vinylstilbeen	c.HOMO	0,10	0,02	-0,09	-0,03	0,18	0,59		
	S _R	1,34	0,90	0,85	0,86	0,88	2,57		
	FE	0,02	0,00	0,02	0,00	0,06	0,71		
	c.LUMO	0,48	-0,27	-0,33	0,33	0,26	-0,23		
	F*	0,96	0,45	0,20	0,23	0,20	0,81		
	FO	0,47	0,15	0,23	0,22	0,14	0,11		
	FR	0,24	0,07	0,12	0,11	0,10	0,41	0,25	[4+2]
α-methyl-2-vinylstilbeen	c.HOMO	0,28	0,11	-0,24	-0,18	0,36	0,51		
	S _R	1,36	0,90	0,88	0,83	1,08	1,29		
	FE	0,16	0,02	0,12	0,06	0,26	0,51		
	c.LUMO	0,42	-0,21	-0,31	0,30	0,34	-0,34		
	F*	0,95	0,43	0,19	0,19	0,45	0,68		
	FO	0,36	0,09	0,20	0,18	0,22	0,23		
	FR	0,26	0,06	0,15	0,12	0,26	0,37	0,70	[4+2]
2-vinylstilbeen	c.HOMO	0,36	0,16	-0,28	-0,25	0,37	0,42		
	S _R	1,36	0,90	0,89	0,83	1,12	1,19		
	FE	0,26	0,05	0,17	0,13	0,27	0,35		
	c.LUMO	0,36	-0,16	-0,28	0,25	0,36	-0,42		
	F*	0,94	0,43	0,19	0,17	0,60	0,65		
	FO	0,26	0,05	0,17	0,13	0,27	0,35		
	FR	0,26	0,05	0,17	0,13	0,27	0,35	0,77	[2+2]
β-methyl-2-vinylstilbeen	c.HOMO	0,35	0,13	-0,30	-0,22	0,46	0,39		
	S _R	1,38	0,90	0,91	0,82	1,24	1,13		
	FE	0,24	0,03	0,18	0,09	0,43	0,30		
	c.LUMO	0,38	-0,20	-0,28	0,27	0,27	-0,41		indaan "[2+2]"
	F*	0,95	0,44	0,20	0,16	0,61	0,40		
	FO	0,29	0,08	0,15	0,14	0,15	0,34		
	FR	0,27	0,06	0,17	0,12	0,29	0,32	0,91	
β-cyaan-2-vinylstilbeen	c.HOMO	0,30	0,05	-0,29	-0,09	0,56	0,17		
	S _R	1,66	0,89	1,20	0,78	2,55	0,91		
	FE	0,18	0,00	0,17	0,02	0,63	0,06		
	c.LUMO	0,41	-0,24	-0,26	-0,26	0,13	-0,34		geen
	F*	0,96	0,47	0,20	0,25	0,64	0,15		
	FO	0,34	0,12	0,14	0,14	0,03	0,24		
	FR	0,26	0,06	0,15	0,08	0,34	0,15	2,27	

die geen fotocycloadditie of fotocyclisering vertonen. Opgenomen in de tabel VI.1 zijn β-methyl-2-vinylstilbeen (de enige uitzondering) en β-cyaan-2-vinylstilbeen.

De indices van de niet in tabel VI.1 opgenomen α- en β-gesubstitueerde 2-vinylstilbenen bevinden zich qua grootte tussen die van de methyl- en cyaan-2-vinylstilbeen (zie tabel VI.2).

Dit geldt ook voor de α,β -ongesubstitueerde 2-vinylstilbenen, die die van 2-vinylstilbeen benaderen. De nummering van de koolstofatomen in 2-vinylstilbeen derivaten is weergegeven in fig. VI.1.

Fig. VI.1



VI.3 DISCUSSIE

Uit tabel VI.1 blijkt dat de absolute grootte van de ΣF^* -waarde die verkregen wordt door optelling van twee F^* -waarden, niet in relatie staat met de experimenteel gevormde bindingen. Voor benzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 vorming zijn dit de C_1-C_9 en C_2-C_{10} binding. Voor de benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 vorming zijn dit primair de C_1-C_3 en de C_2-C_{10} binding. De grootte van de ΣF^* -waarde wordt bepaald en overheersd door de F^* -waarde van het ongesubstitueerde C_1 en zou tot C_1-C_{10} sluiting moeten leiden voor α -gesubstitueerde en α,β -ongesubstitueerde 2-vinylstilbenen en tot C_1-C_9 sluiting voor β -gesubstitueerde 2-vinylstilbenen. Op grond van deze waarden zou een cyclisering in de meeste gevallen de voorkeur hebben. Dit wordt voornamelijk veroorzaakt doordat zich in de 2-vinylstilbenen verschillend gesubstitueerde koolstofatomen bevinden, zoals bijv. C_1 met één, C_2 met twee en C_3 met drie koolstofatomen etc.

Er is daarom getracht een relatie te vinden met de reactiviteitsparameter FR, die een goede index zou zijn voor radicaalreacties⁷ en daardoor wellicht gebruikt kan worden om de vorming van benzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 te kunnen weergeven. Eveneens is FR gebruikt voor de beschrijving van fotoreacties⁷.

Uit tabel VI.1 valt op te maken, dat de FR (en FE) waarde van C_1 , C_2 , C_3 en C_8 van deze moleculen per atoom weinig uiteenlopen en dat, zoals verwacht, de grootste verschillen optreden voor de FR-waarden van C_9 en C_{10} . Daardoor worden de waarden van C_9 en C_{10} en hun verhouding FR_9/FR_{10} bepalend voor een mogelijk gebruik

Tabel VI.2: "Frontier Radical Density" (FR)-waarden voor 2-vinylstilbenen en 1,2-divinylbenzenen

Verbinding	Positie						FR ₉ / FR ₁₀	Fotocycloadditie- product
	1	2	3	8	9	10		
<i>2-vinylstilbeen:</i>								
α -CH ₃	0,26	0,06	0,15	0,12	0,26	0,37	0,70	[4+2]
α -CF ₃	0,20	0,05	0,11	0,09	0,15	0,38	0,39	[4+2]
α -F	0,29	0,08	0,14	0,13	0,15	0,42	0,36	?
α -Cl	0,26	0,05	0,16	0,12	0,27	0,35	0,77	[4+2]
α -CN	0,24	0,07	0,12	0,11	0,10	0,41	0,24	[4+2]
α -C ₆ H ₅	0,16	0,03	0,11	0,07	0,24	0,41	0,59	[4+2]+electrocycl.
<i>1,2-divinylbenzeen:</i>	0,46	0,14	0,22	0,22	0,14	0,46	0,30	[4+2]
β_1 -COOCH ₃ β_{10} -OCH ₃	0,10	0,29	0,09	0,20	0,11	0,41	0,26	[4+2]
α -CH ₃	0,47	0,13	0,20	0,08	0,14	0,46	0,30	[4+2]
<hr/>								
<i>2-vinylstilbeen:</i>	0,26	0,05	0,17	0,13	0,27	0,35	0,77	[2+2]
4'-CH ₃	0,26	0,05	0,16	0,12	0,27	0,34	0,79	[2+2]
4'-OCH ₃	0,25	0,05	0,16	0,12	0,23	0,34	0,79	~
β -CH ₃	0,27	0,05	0,17	0,13	0,27	0,35	0,77	"[2+2]" indaan
2-(α -Cl)	0,27	0,06	0,16	0,13	0,27	0,35	0,79	[2+2]
2-(β -CH ₃)	0,24	0,12	0,14	0,13	0,24	0,33	0,73	[2+2]+[4+2]
<i>1,2-divinylbenzeen:</i>	0,41	0,15	0,20	0,20	0,15	0,41	0,37	[2+2]
<hr/>								
<i>2-vinylstilbeen:</i>	0,24	0,05	0,16	0,12	0,25	0,27	0,92	geen
α -OCH ₃	0,24	0,05	0,16	0,12	0,25	0,27	0,92	geen
β -OCH ₃	0,26	0,05	0,16	0,12	0,29	0,33	0,88	geen
β -CF ₃	0,22	0,04	0,14	0,08	0,31	0,21	1,48	geen
β -Cl	0,26	0,05	0,16	0,13	0,27	0,34	0,79	geen
β -CN	0,26	0,06	0,15	0,08	0,34	0,15	2,27	geen
β -C ₆ H ₅	0,21	0,03	0,15	0,09	0,33	0,28	1,18	geen, electrocycl.
4'-CN	0,20	0,04	0,12	0,09	0,22	0,21	1,05	geen
4-CN	0,18	0,04	0,14	0,15	0,16	0,27	0,59	geen
<i>1,2-divinylbenzeen:</i>	0,22	0,17	0,17	0,17	0,17	0,21	0,81	geen, electrocycl.
β_1 -COOCH ₃ β_{10} -COOCH ₃	0,22	0,17	0,17	0,17	0,17	0,21	0,81	geen, electrocycl.

als reactiviteitsindex. Uit de waarden van tabel VI.1 voor deze verhouding blijkt een duidelijke toename aanwezig, gaande van de α -gesubstitueerde- naar de β -gesubstitueerde 2-vinylstilbenen. Omdat dit zou kunnen wijzen op een correlatie met een fotoproduct zijn deze verhoudingen voor een groter aantal 2-vinylstilbenen en divinylstilbenen bepaald. In tabel VI.2 zijn deze waarden opgenomen, samen met de experimenteel gevonden fotoproducten. Tevens zijn in deze tabel opgenomen de waarden voor enkele divinylbenzeen derivaten. De verbindingen zijn geordend naar het experimenteel gevonden fotoproduct.

Uit tabel VI.2 kan met enige voorzichtigheid afgeleid worden, dat er inderdaad een correlatie bestaat tussen FR_9/FR_{10} en het type fotoproduct.

Geïdealiseerd leidt dit tot:

- a. benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 vorming als $FR_9/FR_{10} < 0,7$
- b. benzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 vorming als $FR_9/FR_{10} \sim 0,8$
- c. niet reactief als $FR_9/FR_{10} > 0,8$

Interessant is, dat 2-propenylstilbeen ($2-B-CH_3$) met 0,73 op de grens tussen benzobicyclo[3.1.0]- en [2.1.1]hexeen-2 vorming ligt in overeenstemming met de experimenteel gevonden fotoproducten. De beide chloor-2-vinylstilbenen hebben voor deze indeling wat afwijkende waarden, evenals 4'-methoxy-2-vinylstilbeen. Een sterk afwijkende waarde heeft 4-cyaan-2-vinylstilbeen en dimethoxy-1,2-divinylbenzeen.

Ondanks deze "correlatie" lijkt het niet verantwoord deze FR_9/FR_{10} verhouding een grote voorspellende waarde toe te kennen. Daarvoor zijn de verschillen tussen de drie groepen te vaag en op deze beperkte lijst het aantal uitzonderingen te groot. De oorzaak hiervoor moet gezocht worden in het gegeven dat de FR -waarde de voorkeurspositie aangeeft voor een intermoleculaire aanval van een radicaal. Voor 2-vinylstilbeen zou deze waarde daarom niet bepalend hoeven te zijn voor een intramoleculaire ringsluiting. Zeker zal dit niet het geval zijn indien de vinyl-C-atomen duidelijk in de reeks moleculen onderling afwijkende coëfficiënten bezitten. Bovendien kan de minder goede correlatie

worden veroorzaakt door de geometrische verschillen tussen de beschouwde moleculen.

Wellicht zou voor nog niet onderzochte vinylstilbenen met een FR_9/FR_{10} verhouding $>1,0$ aangenomen kunnen worden dat geen fotocycloadditie optreedt, terwijl bij verbindingen met waarden $<0,8$ de geometrische structuur maatgevend is voor het al dan niet vormen van benzobicyclo[2.1.1]- of [3.1.0]hexeen-2 derivaten.

Om een beter inzicht te verkrijgen of de substituent op bijv. de α -positie een meer electronische dan sterische invloed op de reactie uitoefent, zou een α -substituent gekozen moeten worden, die een sterke electronische maar kleine sterische invloed heeft. Waarschijnlijk voldoet de fluor-substituent het best aan deze voorwaarden (zie voor FR-waarden tabel VI.2). Echter α -fluor-2-vinylstilbeen is nog niet gesynthetiseerd.

VI.4 REFERENTIES

1. L. Salem, J. Amer. Chem. Soc. 90, 543 en 553 (1968).
2. L. Fleming, Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions, John Wiley and Sons, New York (1978); G. Klopman, Chemical Reactivity and Reaction Paths, John Wiley and Sons, New York (1974); W.C. Herndon, Chem. Rev. 72, 157 (1972).
3. H.E. Zimmerman en J.S. Swenton, J. Amer. Chem. Soc. 89, 906 (1967); J.P. Malrieu, Photochem. Photobiol. 5, 301 (1966).
4. A. Streitwieser, Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, John Wiley and Sons, New York (1961).
5. W.H. Laarhoven, Th.J.H.M. Cuppen en R.J.F. Nivard, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 87, 687 (1968); *ibid* Tetrahedron 26, 1069 (1970); *ibid* Tetrahedron 26, 4865 (1970).
6. C.E. Klopfenstein, Molecular Orbital Program Chem.-4 (FORTRAN).
7. K. Fukui, T. Yonezawa, C. Nagata en H. Shingu, J. Chem. Phys. 22, 1433 (1954); *ibid* 34, 37 (1961).

OVERZICHT

VII.1 DE STERISCHE EN ELECTRONISCHE INVLOED VAN DE SUBSTITUENT

Uit het voorgaande hoofdstuk is gebleken, dat de invloed van de geometrie van het molecuul waarschijnlijk in sterkere mate de richting van de fotoreactie bepaalt, dan de electronische invloed van de substituent. Behalve de in hoofdstuk VI genoemde uitzonderingen is ook de fotostabiliteit van zowel 2',4',6'-trimethyl-2-vinylstilbeen (hoofdstuk I) en 2-(1-isobutenyl)stilbeen (hoofdstuk III) met een FR_9/FR_{10} verhouding van respectievelijk 0,77 en 0,74 heel opmerkelijk. Hier is duidelijk de electronische invloed kleiner dan de sterische. Een indeling van 2-vinylstilbenen in groepen met gelijke geometrie lijkt een betere correlatie met de fotoproducten te vertonen, dan die naar electronische invloed van de substituent. De geometrische verschillen tussen de gesubstitueerde 2-vinylstilbenen zijn voornamelijk te vinden tussen twee groepen van verbindingen, nl. één met een geringe draaiing over de $C_{\alpha-\alpha}$ fenyl- en/of $C_{\beta-\beta}$ fenyl-binding en een tweede met sterke draaiing over deze bindingen. Sterke draaiing wordt vooral gevonden bij α -gesubstitueerde 2-vinylstilbenen die [4+2]-cycloadditie geven en bij β -gesubstitueerde 2-vinylstilbenen die inert zijn. Dit laatste effect wordt ook gevonden voor beide eerder genoemde verbindingen 2',4',6'-trimethyl-2-vinylstilbeen en 2-(1-isobutenyl)stilbeen. Een geringe draaiing in het molecuul in vergelijking met *cis*- en *trans*-2-vinylstilbeen wordt gevonden bij 2-vinylstilbenen, die op de overige posities zijn gesubstitueerd. Deze verbindingen reageren dan ook zoals 2-vinylstilbeen. 6-Methyl-2-vinylstilbeen en 2-propenylstilbeen zullen zich wat betreft de geometrie op de grens tussen beide groepen bevinden gezien hun fotoreacties tot zowel benzobicyclo[2.1.1]hexeen-2 als benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaten, zoals in hoofdstuk I, II, III en V is uiteengezet.

Electronische invloeden zijn echter wel waarneembaar. Op grond van de waargenomen verhouding in snelheid van fotoproduct-vorming van de 4'-gesubstitueerde 2-vinylstilbenen ($4'-R=CH_3$ 0,5; $4'-R=H$ 1; $4'-R=F$ 2; $4'-R=CN$ 0) moet worden aangenomen, dat hier de electronische invloed verantwoordelijk is (hoofdstuk V en VI). Ook voor de α -gesubstitueerde 2-vinylstilbenen geeft de toename in nodige bestralingstijd bij toename van de electronegativiteit van de substituent waarschijnlijk een indicatie voor een klein electrisch effect (zie hoofdstuk V).

Bovendien is gebleken, dat de electronische beïnvloeding door de substituent van de reactiviteit van de aangeslagen toestand niet het enige effect is. De beïnvloeding van de fotofysische processen binnen het molecuul speelt zeker een rol. Dit laatste effect veroorzaakt waarschijnlijk het gemis aan reactiviteit van 4-cyaan- en 4'-methoxy-2-vinylstilbeen, die op grond van de FR_9/FR_{10} waarde en de geometrie een fotocycloadditie zouden moeten vertonen. Eveneens zou het niet reageren van α -methoxy-2-vinylstilbeen (als enig α -gesubstitueerd 2-vinylstilbeen) eerder een gevolg kunnen zijn van de verandering in de fotofysische processen zoals in hoofdstuk V is uiteengezet, dan van een electronische invloed.

In hoofdstuk I is de door Meinwald gesuggereerde correlatie vermeld die zou bestaan tussen de "bond order" van divinylnaftalen en de structuur van het fotoproduct (C_2-C_3 : 0,50; C_1-C_2 : 0,65). Een dergelijk verband kon echter niet worden vastgesteld voor de in hoofdstuk VI berekende verbindingen. In al deze gevallen varieert de bondorder van C_3-C_8 tussen de 0,52 en 0,57 onafhankelijk van het fotoproduct.

VII.2 DE AARD VAN DE SUBSTITUENT

Voor een aantal gesubstitueerde 2-vinylstilbenen is gebleken (zie hoofdstuk II en V), dat er geen fotocycloadditie of fotocyclisering optreedt maar een fotoreactie, die een gevolg is van de aard van de substituent. Bij drie van de vier chloor-gesubstitueerde 2-vinylstilbenen blijkt de dissociatie-reactie sneller dan de fotocycloadditie en leidt tot de in hoofdstuk IV besproken groep van acetyleen verbindingen. De laatstgenoemde verbindingen

vertonen een fotocycliseringsreactie en leiden tot 2-fenylnaftaleen derivaten. Behalve een dominante rol kan de aard van de substituent ook de oorzaak zijn van de enige reactie van het 2-vinylstilbeen, zoals bij enkele β -gesubstitueerde 2-vinylstilbenen. β -Cyaan-2-vinylstilbeen vertoont in hexaan slechts *cis* \rightleftharpoons *trans* isomerisatie, maar in methanol bovendien 9,10-dihydrofenanthreen vorming. Hoewel de positie van de substituent de richting van de fotoreactie bepaalt, moet derhalve rekening gehouden worden met de mogelijkheid van een aan de aard van de substituent gebonden reactie.

VII.3 CONFIGURATIE EN CONFORMATIE

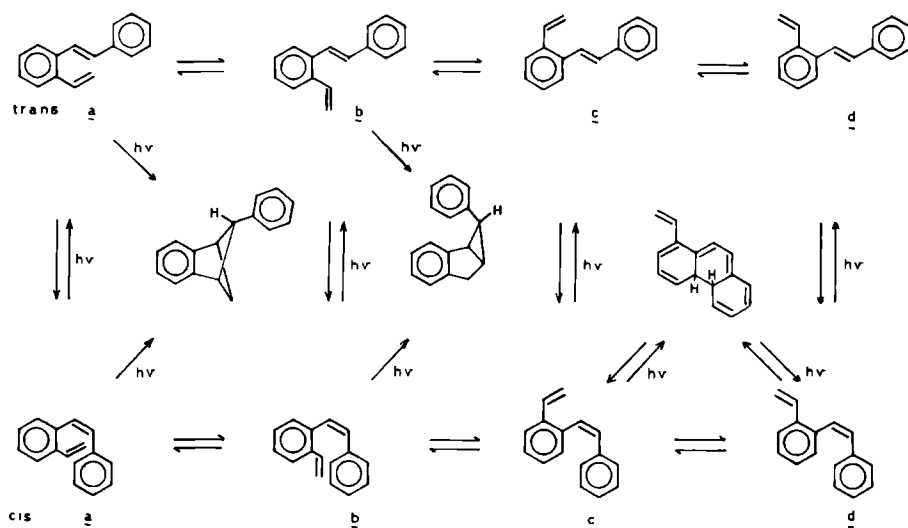
Uit de UV-spectra van de gesubstitueerde 2-vinylstilbenen valt op te maken dat er binnen de in § VII.1 genoemde twee groepen verbindingen geen grote verschillen bestaan in de reeks *cis*- en in de reeks *trans*-isomeren. Bij vergelijking van deze twee groepen bestaat er een groter verschil tussen de *trans*-isomeren onderling dan tussen de *cis*-isomeren onderling. Zoals eerder is uiteengezet, bepaalt de torsie de reactieve conformatie en daarmee het type fotoproduct. Bij excitatie van het conformeren-mengsel zijn de concentraties van de aangeslagen reactieve conformeren (chromoforen) en de reactiesnelheden bepalend voor de productverhouding. Bij distyrylbenzeen derivaten kunnen door excitatie van de afzonderlijke chromoforen (veroorzaakt door de torsie) in principe verschillende fotoproducten ontstaan. Zowel door energieoverdracht aan de chromofoor met de laagste excitatie-energie als door verschil in reactiesnelheden vanuit chromoforen met gelijke energie wordt de fotoproduct-verhouding bepaald. Over het algemeen blijkt, dat de [2+2]cycloadditie sneller verloopt dan de [4+2]cycloadditie voor vergelijkbare 2-vinylstilbeen derivaten (hoofdstuk II en V).

Bij de aanvang van dit onderzoek naar het fotochemisch gedrag van 2-vinylstilbeen derivaten werd aangenomen, dat de *cis*-isomeer de belangrijkste rol speelde in de [2+2]- en [4+2]cycloadditie. Zoals in hoofdstuk II en V is beschreven, werd geconstateerd, dat

de *trans*-isomeer ook deelneemt aan de fotocycloaddities. De [2+2]-cycloadditie van 2-(α -chlorovinyl)stilbeen blijkt nl. zowel vanuit de *cis*- als vanuit de *trans*-isomeer te verlopen (hoofdstuk II). De vorming van zowel *endo*- als *exo*-6-fenylbicycliclo[3.1.0]hexeen-2 duidt eveneens op de deelname van zowel de *cis*- als de *trans*-isomeer in het concerted mechanisme (hoofdstuk V). Hoewel door de experimenten beschreven in hoofdstuk V de aanname, dat de reactie concerted verloopt beter is gefundeerd, is het niet mogelijk meer zekerheid te verkrijgen over het exacte verloop ervan. Evenals voorheen lijken zowel een $[\pi^4_a + \pi^2_s]$ - als een $[\pi^4_a + \pi^2_a]$ -cycloadditie mogelijk¹.

Nu zeker is gesteld, dat zowel de *cis*- als de *trans*-isomeer als precursor optreden van de verschillende fotoproducten geldt het volledige schema I.11 (zie schema VII.1) voor de fotochemische

Schema VII.1



processen, die in voorgaande hoofdstukken zijn beschreven. De in schema VII.1 weergegeven conformaties stellen de reactieve conformaties in aangeslagen toestand voor, die tot fotoproducten leiden. In hoeverre deze conformaties overeenkomen met thermodynamisch bepaalde voorkeursconformaties in de grond toestand,

zoals voor de door Dauben² onderzochte hexatriënen uit schema I.10, is moeilijk na te gaan. In hoofdstuk II is beschreven, dat het niet mogelijk is gebleken met behulp van ¹H-NMR-gegevens een voorkeursconformatie vast te stellen.

VII.3 *REFERENTIES*

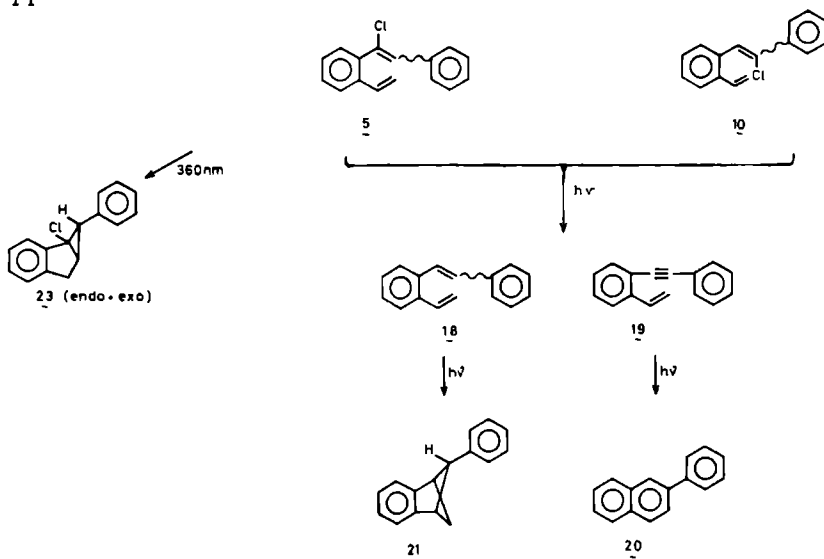
1. M. Sindler-Kulyk en W.H. Laarhoven, J. Amer. Chem. Soc. 100, 3819 (1978).
2. W.G. Dauben, J. Rabinowitz, N.D. Vietmeyer en P.H. Wendschuh, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4285 (1972).

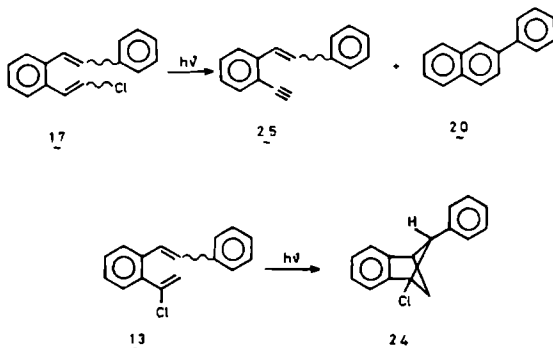
This thesis deals with the influence of substituents on the photochemical behaviour of derivatives of 2-vinylstilbene (18) (see scheme II).

In chapter I previous investigations on the photochemistry of 2-vinylstilbenes together with relevant photoreactions of closely related compounds are reviewed.

In chapter II the effect of the substitution of an ethelenic hydrogen atom by a chlorine atom on the photochemistry of 18 is described. 2-(α -Chlorovinyl)stilbene (13) yielded 1-chloro-*exo*-5-phenylbenzobicyclo[2.1.1]hex-2-ene (24) at a rate comparable to that of its *cis* \rightleftharpoons *trans* isomerization. This permits the detection of photocycloadditions from both the *cis*- and *trans*-isomers. The introduction of chlorine at the α - and β -position of stilbene and at the β -vinyl-position (5, 10 and 17 resp.) gave on irradiation at 300 nm, a C-Cl bond-scission, which is faster than the photocycloaddition reaction. At 360 nm the photodissociation decreased and a small amount of a [4+2]-cycloaddition product 23 could be isolated from α -chloro-2-vinylstilbene (5) (see scheme II).

Scheme II

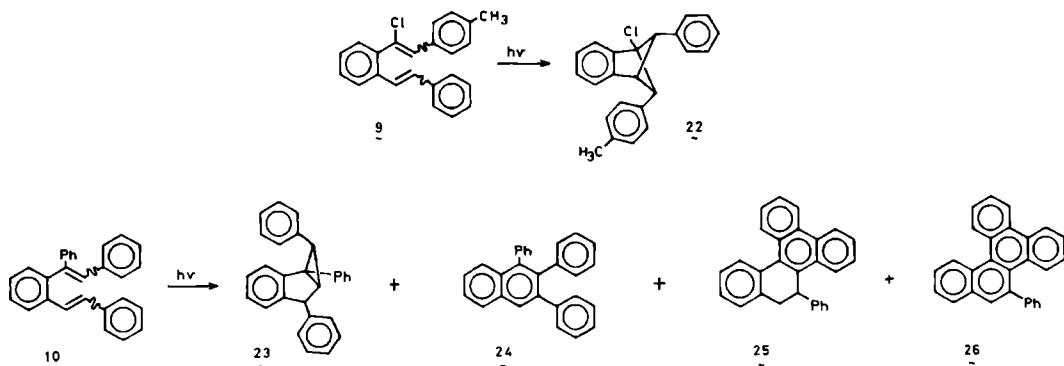


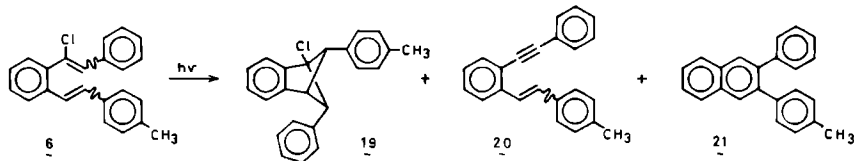


In methanol the photoproduct 19 is formed *via* a vinylcation intermediate. This was demonstrated by the isolation of α -methoxy-2-vinylstilbene or the related keton. In hexane a radical intermediate is the precursor of the isolated 18 and 19.

In chapter III the photoreactions of substituted 1,2-distyryl-benzenes (f.e. 6, 9 and 10 in scheme III) are described. The increased torsion around the $C_{\alpha-\alpha}$ phenyl or $C_{\beta-\beta}$ phenyl bond caused by α - or β -substituents led to two independently absorbing but formally conjugated chromophores. The photoreaction occurs from the system with the lower excitation. When the excitation energy of the two chromophores is nearly equal the photoproducts will arise from both parts with a photoproduct ratio dependent upon the relative reaction rates for each process. These rates decrease in the following order: [2+2]-cycloaddition, HCl-elimination, [4+2]-cycloaddition and electro cyclization (scheme III).

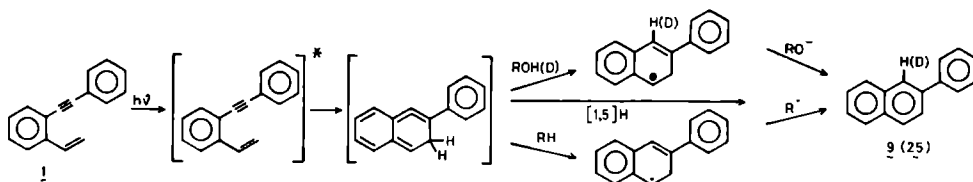
Scheme III





The main photoproducts of the HCl-elimination described in chapter II and III are acetylenes viz., the 2-vinyltolanes and 2-ethynylstilbene. Prolongated irradiations of chloro-2-vinylstilbenes and irradiation of the acetylenes led to 2-phenyl-naphthalenes (scheme II and IV). Irradiation of the acetylenic compounds in deuterated methanol accelerated the rate of photo-reaction relative to the rate in hexane and also led to the formation of deuterated naphthalene derivatives. The position of deuterium in 25 (scheme IV) together with the data of chapter II and related compounds led to the proposed reaction route, featuring a cyclic allene as indicated in scheme IV. This work is described in chapter IV.

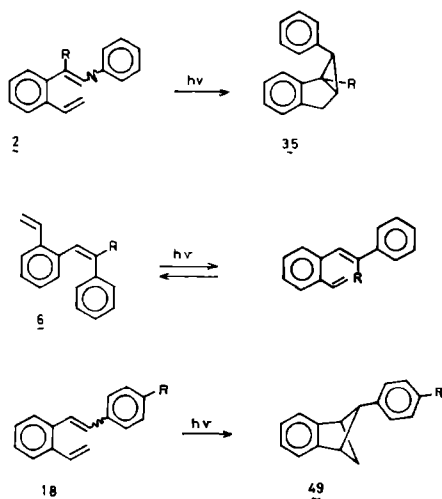
Scheme IV



The structures of the photoproducts from three different groups of 2-vinylstilbenes, viz. 1) α -substituted-, 2) β -substituted-, and 3) p -substituted-, are described in chapter V. Although the α -substituted 2-vinylstilbenes (2) contained substituents with differing electronegativities, with the exception of α -methoxy-2-vinylstilbene, all yielded 1-substituted 6-phenylbenzobicyclo [3.1.0]hexenes (35) (see scheme V). The isolation of *endo*- and *exo*-isomers of these bicyclic compounds revealed that a concerted [4+2]-cycloaddition occurs from *cis*- as well as *trans*- α -substituted 2-vinylstilbene. Two 2-vinylstilbenes, which contained bulky α -substituents reacted to give only the *endo* bicyclic products, as a consequence of a smaller torsion around the $C_{\alpha-\alpha}$ phenyl- and

C_{β-β} phenyl bonds in the *cis*-isomer compared with that in the *trans*-isomer. The β-substituted-2-vinylstilbenes (6) (see scheme V) photo-isomerized or gave photoproducts, whose structures could be correlated with the nature of the β-substituent. The *p*-substituted 2-vinylstilbenes (18) gave upon irradiation benzobicyclo [2.1.1]hex-2-ene derivatives (49) or were unreactive (see scheme V).

Scheme V



The electronic influence substituents might exert on the mode of the photoreaction, was estimated by calculation of the reactivity parameters of a series of 2-vinylstilbene derivatives (chapter VI). A correlation may exist between the ratio of the "frontier radical densities" (FR) of the ethylenic stilbene carbonatoms (FR₉/FR₁₀) and the type of photoproduct. However, a number of exceptions resulting from steric factors diminishes the predictive applicability of these calculations.

Chapter VII summerizes the results..

De auteur van dit proefschrift is op 23 november 1949 te Zutphen geboren en heeft in Hilversum en Arnhem lagere en middelbare scholen doorlopen. Na het behalen van het diploma Gymnasium- β aan het Christelijk Lyceum te Arnhem in 1969 begon hij in datzelfde jaar met de studie scheikunde aan de Katholieke Universiteit te Nijmegen. Het kandidaatsexamen (S_1) werd afgelegd in januari 1973. De doctoraalstudie omvatte als hoofdrichting organische chemie (Prof.Dr. R.J.F. Nivard in de werkgroep van Dr. J.W. Scheeren) en als bijvak anorganische chemie (Prof.Dr.Ir. J.J. Steggerda in de werkgroep van Dr.Ir. G.J.M. van der Linden) en een algemeen theoretisch gedeelte. Het doctoraalexamen werd afgelegd in oktober 1975. Vanaf 1 mei 1976 tot 1 mei 1977 heeft hij in het kader van de Tijdelijke Arbeids Plaatsen regeling op de afdeling organische chemie van voornoemde universiteit onder leiding van Prof.Dr. W.H. Laarhoven gewerkt aan de electrofiele aromatische substitutie van hexahelienen. Aansluitend werkte hij als wetenschappelijk medewerker op deze afdeling onder leiding van Prof.Dr. W.H. Laarhoven en verrichtte hij het in dit proefschrift beschreven onderzoek.

STELLINGEN

I

De door Padwa niet gedefinieerde configuraties van de benzobicyclo[3.1.0]hexeen-2 derivaten, die als fotoproducten van 3-(o-alkylfenyl) gesubstitueerde cyclopropenen ontstaan, zijn op grond van de vermelde ¹H NMR gegevens met zekerheid toe te kennen.

A. Padwa, C. S. Chou, R. J. Rosenthal en B. Rubin, J. Am. Chem. Soc. 103, 3057 (1981)

II

Karan heeft de structuur van het bicyclo[2.1.1]hexaan derivaat, dat als fotoproduct van cis-1,2,6-octatrien werd geïsoleerd, onvoldoende bewezen.

H. I. Karan, J. Org. Chem. 46, 2186 (1981)

III

Het niet refereren aan de recente literatuur over het dioxetaan intermediair door McCapra et al. in hun artikel, getiteld "The rearrangement of hydroperoxy indol-enines", getuigt van onzorgvuldigheid en is misleidend.

F. McCapra en P. V. Long, Tetrahedron Lett. 22, 3009 (1981)

I. Saito, S. Matsugo en T. Matsuura, J. Am. Chem. Soc. 101, 4757 (1979)

IV

"Chemical Genealogy" als aantrekkelijke methode voor het onderwijs in de historie van de chemie is vanuit genealogisch en didactisch oogpunt niet zinvol.

V. Bartow, J. Chem. Educ. 16, 236 (1939)

R. P. J. Graham, J. Chem. Educ. 25, 632 (1948)

C. N. McCarthy, J. Chem. Educ. 46, 317 (1969)

A. J. Rocke en A. J. Ihde, J. Chem. Educ. 56, 93 (1979)

G. D. Boutilier en A. H. Ullman, Educ. Chem. 17, 108 (1980)

V

De door Oltmans genoemde aanwijzingen voor de afstamming van Cosijn van Diermen en zijn nageslacht te Nijkerk en Putten (1650-heden) van Claes van Dyrom, die het verbond van Ridderschap en Steden van Gelre en Zutphen mede heeft bezwoeren (1435), zijn misleidend.

A.Oltmans, Nederland's Patriciaat 18, 41 (1928)

VI

De vrijwilliger binnen zowel de kerkelijke als de niet kerkelijke hulpverlening levert een eigen en onvervangbare bijdrage.

De vrijwilliger in de sociale dienstverlening, Rapport van een commissie ingesteld door The National Council of Social Service en The National Institute for Social Work Training onder voorzitterschap van G.M.Aves, Amsterdam Wetenschappelijke Uitgeverij b.v. 1973

VII

Het zogenaamde " nijmegen filter- en terrasbouw systeem " betekent een belangrijke verbetering van het milieu in gezelschapsaquaria.

J.van Engelen, Studie en mededelingen blad van de Nijmeegse Aquariumvereniging Casa Aqua 5, 9 (1975), ibid. 6, 140 (1976)

Nijmegen, 17 september 1981

P.M. op den Brouw

